ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 OCTOBRE 1957.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Belgrade, le 1[er] octobre 1957, de M. **JEAN GIAJA**, Correspondant pour la Section de médecine et chirurgie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera déposée ultérieurement par M. **PAUL PORTIER**.

HYDRAULIQUE. — *Remarque sur les cheminées d'équilibre à débit d'apport.* Note (*) de M. **LÉOPOLD ESCANDE**.

La chute du débit d'apport dans la cheminée provoque sur le fond de la chambre une contre-pression supplémentaire dont ne tient pas compte le calcul et que cette Note permet d'évaluer.

Dans les usines hydroélectriques, il arrive parfois qu'un débit d'apport est recueilli au droit de la chambre d'équibre.

Le plus souvent, ce débit atteint la surface libre de l'eau située dans la cheminée sous la forme d'un jet sensiblement vertical, plus ou moins émulsionné selon que la chute se fait à l'air libre sur une certaine portion de la course, ou qu'elle est guidée par un tube en charge jusqu'à l'immersion (*fig.* 1).

Dans les calculs concernant les oscillations de l'eau dans les chambres d'équilibre comportant un tel apport de débit, on ne fait intervenir cet élément que dans l'équation de continuité

$$Q_a + fW = FV + Q,$$

avec les notations classiques, que rappelle la figure 1.

Par contre, on néglige la pression supplémentaire que peut engendrer la quantité de mouvement du débit ainsi injecté, sur le fond de la chambre ou

encore sur la cloison constituant l'étranglement quand un tel dispositif existe (*fig.* 1).

Nous avons voulu nous rendre compte de l'ordre de grandeur de l'approximation ainsi réalisée, en schématisant le phénomène.

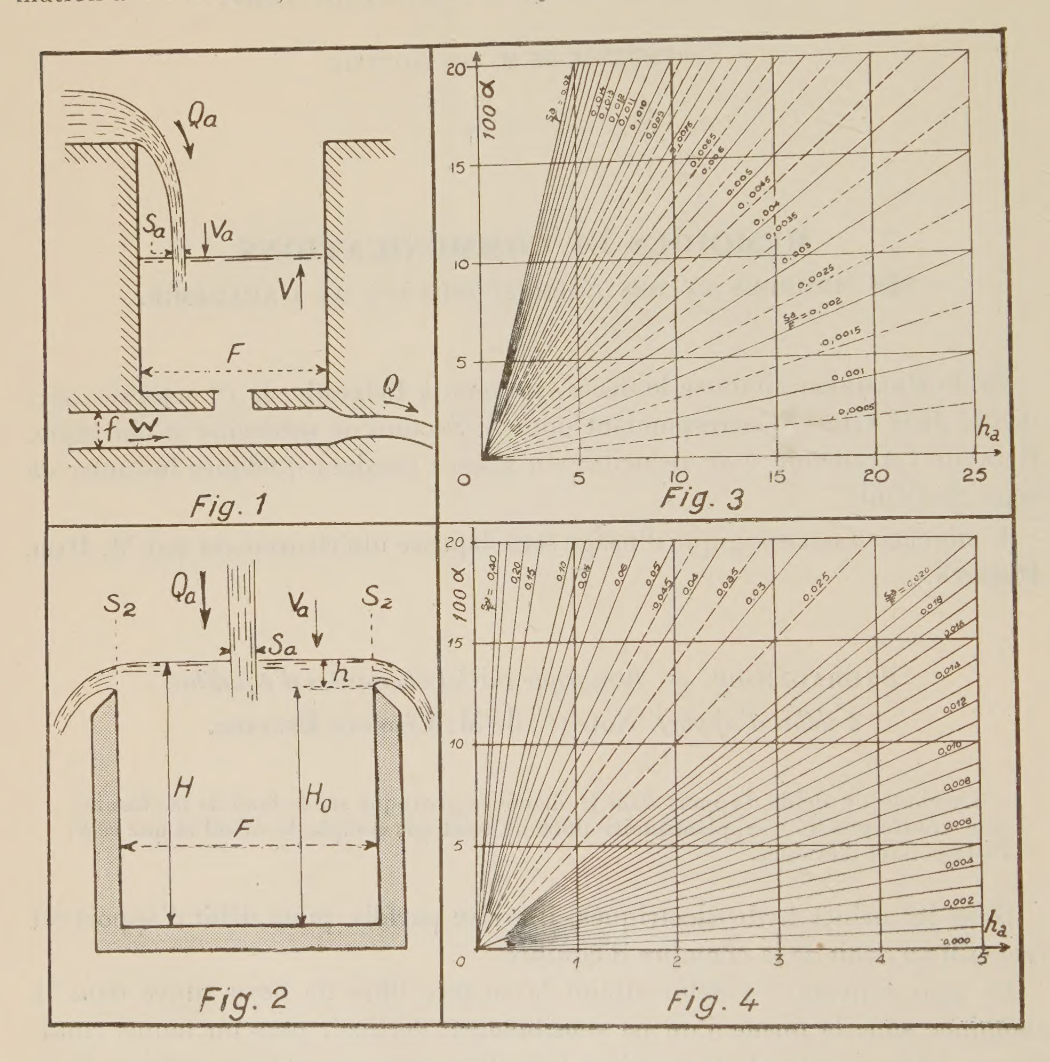


Fig. 1 — Fig. 2 — Fig. 3 — Fig. 4

A cet effet, nous considérons (*fig.* 2) un réservoir cylindrique de section F, à génératrices verticales et à fond horizontal dont la partie supérieure constitue un déversoir à mince paroi.

Un jet vertical, à la pression atmosphérique, dirigé suivant l'axe de la chambre alimente celle-ci avec un débit $Q_a = V_a S_a$.

L'eau s'échappe par déversement, sur toute la périphérie du seuil, et le plan d'eau se stabilise à une cote $H = H_0 + h$ au-dessus du fond. Dans la théorie des cheminées d'équilibre, on admet que la pression, en tout point du fond, est égale à ϖH.

Supposons le jet non émulsionné et appliquons le théorème d'Euler entre la section d'entrée horizontale S_1 et une sortie de section verticale S_2 constituée par le prolongement du cylindre au-dessus du seuil déversant (*fig.* 2).

Si l'on admet qu'à travers la section S_2 les vitesses sont sensiblement horizontales, on obtient, en projetant sur un axe vertical descendant, la relation suivante

$$-\frac{\varpi}{g}Q_a V_a = \varpi F H - R,$$

R désignant la résultante des pressions exercées par l'eau sur le fond.

On a donc

$$(1)\qquad \frac{R}{\varpi F} = H + \frac{Q_a V_a}{gF} = H + 2\frac{V_a^2}{2g}\frac{S_a}{F}.$$

$H_m = R/(\varpi F)$ représentant la pression moyenne sur le fond, exprimée en hauteur d'eau, et $H_a = V_a^2/2g$ la hauteur dynamique due à la vitesse d'impact V_a, la relation précédente s'écrit

$$(2)\qquad h_m = \frac{H_m}{H} = 1 + 2\frac{S_a}{F}\frac{H_a}{H} = 1 + \alpha.$$

L'inertie du débit d'apport majore la pression moyenne sur le fond, d'un pourcentage α

$$(3)\qquad \alpha = 2\frac{H_a}{H}\frac{S_a}{F}$$

égal au double du produit du rapport des sections s_a du jet et F de la chambre par le rapport $h_a = H_a/H$ de la hauteur due à la vitesse d'impact H_a à la profondeur H.

Sur les abaques des figures 3 et 4, nous avons porté en abscisses les valeurs de h_a et en ordonnées 100α, les droites obliques correspondent aux diverses valeurs du rapport S_a/F.

Il sera prudent, dans chaque cas particulier, de s'assurer que l'erreur commise demeure négligeable, ce qui sera facile, au moyen de la formule ou des abaques ci-dessus.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

Au sujet du satellite artificiel qui circule depuis trois jours autour de la Terre, M. **André Danjon** s'exprime en ces termes :

Le satellite émet des signaux radioélectriques sur les fréquences de 20 et 40 Mc dont la réception est facile même à très grande distance. Les enregistrements obtenus à l'Observatoire de Paris le 6 octobre à 7 h 6 m T. U. se composent de traits émis à la cadence d'un signal toutes les 423 ms en moyenne.

En revanche, à Paris, l'observation visuelle ou photographique du satellite paraît fort problématique. Il ne pourrait être visible que pendant les 2 h qui suivent la fin du crépuscule, ou 2 h avant l'aurore. Les passages se produisent le matin vers 7 h 6 m T. U., en plein jour, ou le soir, vers 22 h 50 m T. U., alors que le satellite traverse dans le cône d'ombre de la Terre.

Ces conditions ne se modifieront guère, la période étant presque exactement d'un quinzième de jour, les passages se répétant donc de jour en jour aux mêmes heures.

On pourrait chercher à l'observer à son passage au-dessus de la Norvège, vers 3 h 40 m T. U.; mais, en raison de sa faible hauteur sur l'horizon, l'observation ne pourrait être faite que sous un ciel très pur. Un essai d'observation dans la nuit du 6 au 7 octobre n'a donné aucun résultat.

Aucune donnée précise n'ayant encore été fournie sur les éléments du satellite artificiel, sa recherche est bien aléatoire. Il nous sera permis de le regretter, l'expérience à laquelle nous assistons étant d'une importance exceptionnelle et d'un haut intérêt.

M. **Pierre Tardi** rend compte à l'Académie des travaux de la XIe Assemblée générale de l'Union Géodésique et Géophysique internationale (U. G. G. I.) qui s'est tenue à Toronto du 3 au 14 septembre 1957 et qui a groupé environ 1200 délégués appartenant à 47 nations différentes. La délégation française y était d'une soixantaine de personnes appartenant aux diverses disciplines de la *Géodésie*, de la *Séismologie*, de la *Météorologie*, du *Magnétisme terrestre*, de l'*Océanographie physique*, de la *Volcanologie* et de l'*Hydrologie*. Au cours de ces réunions s'est manifesté le désir d'aboutir à une meilleure délimitation des champs d'action des sept Associations internationales constituant l'U. G. G. I. — et ceci aussi bien dans le domaine de la haute atmosphère que dans celui de l'intérieur de la Terre. Pour ce dernier on assiste à l'heure actuelle à un regroupement plein d'intérêt des méthodes de la Géochimie et de celles de la Géophysique.

Une attention particulière a été apportée à la participation (très importante) des organismes de l'U. G. G. I. aux opérations de l'Année Géophysique internationale. On a notamment étudié l'exploitation scientifique possible des observations qui pourront être faites éventuellement soit *sur* un satellite artificiel, soit *à partir* de ce dernier (d'émissions radiotélégraphiques). Cette exploitation pose des problèmes théoriques extrêmement délicats notamment dans le domaine de la Géodésie.

La prochaine Assemblée générale de l'U. G. G. I. a été fixée à juillet 1960. Elle se tiendra à Helsinki.

Le nouveau Président de l'U. G. G. I. est le Professeur Tuzo Wilson,

de l'Université de Toronto. M. Georges Laclavère, de l'Institut Géographique national français, a été réélu Secrétaire général pour une nouvelle période.

M. **Henri Gaussen** fait hommage à l'Académie de la *Carte de la végétation de la France; Alençon*, par Robert Corillion, publiée sous sa direction.

CORRESPONDANCE.

M. **Raymond Cornubert** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats, à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par le décès de M. **Luc Picart**.

M. **André Gougenheim** adresse à l'Académie un compte rendu de la réunion internationale tenue à Stockholm à l'effet d'examiner la possibilité d'entreprendre de nouvelles études géophysiques et radioscientifiques sur le Continent antarctique, réunion où l'Académie l'avait chargé de la représenter.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Claude Bernard* (1813-1878) *et son temps;*

2° *Théorie élémentaire des géométries non euclidiennes*, par Arthur Tresse. Tome I;

3° *Rhénium et technétium*, par Suzanne Tribalat;

4° *Mesures gravimétriques et magnétiques dans la partie centrale de l'A. O. F. Interprétations biologiques*, par Yvonne Crenn. Texte et Planches.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur certaines fonctions arithmétiques.* Note de M. **Hubert Delange**, présentée par M. Paul Montel.

Suite d'une Note précédente relative à des fonctions arithmétiques simples définies à partir de certains ensembles de nombres premiers.

Cette Note fait suite à notre récente Note de même titre [1]. Nous conservons les mêmes notations.

Nous considérons maintenant simultanément deux fonctions de la famille $(\mathcal{F})$, choisies convenablement.

I. Supposons d'abord que f soit l'une des fonctions ω_{E_1} et Ω_{E_1} et g l'une des

fonctions ω_{E_2} et Ω_{E_2}, E_1 et E_2 étant deux ensembles de la famille (Φ) sans élément commun.

Désignons par α et β les densités respectives de E_1 et E_2 par rapport à l'ensemble de tous les nombres premiers.

A étant soit l'ensemble de tous les entiers positifs, soit l'ensemble des entiers positifs « quadratfrei », on a pour x tendant vers $+\infty$ une formule de la forme

$$\sum_{\substack{n \leqq x \\ n \in A}} u^{f(n)} v^{g(n)} = G(u, v)\, x (\log x)^{\alpha u + \beta v - \alpha - \beta} + O\left[x (\log x)^{\alpha \mathcal{R} u + \beta \mathcal{R} v - \alpha - \beta - 1}\right],$$

valable uniformément pour $|u| \leqq u_0$, $|v| \leqq v_0$ si u_0 et v_0 sont des nombres positifs satisfaisant à $u_0 < U$, $v_0 < V$, où U et V sont définis de la façon suivante :

Si A est l'ensemble de tous les entiers positifs, U est égal à $+\infty$ dans le cas où $f = \omega_{E_1}$ et au plus petit nombre de E_1 dans le cas où $f = \Omega_{E_1}$, et de même V est égal à $+\infty$ dans le cas où $g = \omega_{E_2}$ et au plus petit nombre de E_2 dans le cas où $g = \Omega_{E_2}$.

Si A est l'ensemble des entiers positifs « quadratfrei », $U = V = +\infty$.

La fonction $G(u, v)$ est holomorphe en u et v pour $|u| < U$, $|v| < V$.

On peut déduire de cette formule les résultats que nous allons indiquer maintenant.

a. Soit $N_{m,m'}(x)$ le nombre des n au plus égaux à x, appartenant à A et tels que $f(n) = m$ et $g(n) = m'$.

Pour m et m' fixés $\geqq 0$, on a quand x tend vers $+\infty$

$$N_{m,m'}(x) = \frac{x}{(\log x)^{\alpha+\beta}} \sum_{j=0}^{m+m'} \frac{a_j (\log\log x)^{m+m'-j}}{(m+m'-j)!} + O\left[\frac{x (\log\log x)^{m+m'}}{(\log x)^{\alpha+\beta+1}}\right],$$

où a_j est le coefficient de $u^m v^{m'}$ dans le développement en série entière de $G(u, v)(\alpha u + \beta v)^{m+m'-j}$. ($a_0$ est d'ailleurs nul si $\alpha + \beta = 1$).

D'autre part, si $\alpha + \beta < 1$, quels que soient λ et μ positifs satisfaisant à $\lambda < \alpha U$ et $\mu < \beta V$, on a

$$N_{m,m'}(x) = \left\{ G\left(\frac{m}{\alpha \log\log x}, \frac{m'}{\beta \log\log x}\right) + O\left[\frac{m+m'}{(\log\log x)^2}\right]\right\} \frac{\alpha^m \beta^{m'}}{m!\, m'!} \frac{x (\log\log x)^{m+m'}}{(\log x)^{\alpha+\beta}}$$

uniformément pour $m \leqq \lambda \log\log x$, $m' \leqq \mu \log\log x$, $m + m' \geqq 1$.

Si $\alpha + \beta = 1$, on a une formule analogue, mais un peu plus compliquée.

b. On peut évaluer le nombre des n au plus égaux à x, appartenant à A et tels que $f(n) \equiv r \pmod{q}$ et $g(n) \equiv r' \pmod{q'}$.

Si $\alpha \sin^2(\pi/q) < \beta \sin^2(\pi/q')$, avec $q > 2$, ou bien $\alpha \sin^2(\pi/q) > \beta \sin^2(\pi/q')$, avec $q' > 2$, on obtient une formule analogue à celle donnée dans notre Note précédente pour le nombre des n au plus égaux à x, appartenant à A et tels que $f(n) \equiv r \pmod{q}$, dans le cas où $q > 2$. Le terme principal est maintenant $d(x/qq')$, où d est la densité de l'ensemble A.

Dans tous les cas on a une formule où le terme principal est $d(x/qq')$.

c. Enfin, si $N_m(x)$ est le nombre des n au plus égaux à x, appartenant à A et tels que $f(n) = m$, le nombre des n satisfaisant aux mêmes conditions et en outre à $g(n) \equiv r \pmod q$ est égal pour x tendant vers $+\infty$ à

$$\frac{1}{q} N_m(x) + O\left[\frac{\alpha^m x (\log\log x)^m}{m!(\log x)^\delta}\right], \qquad \text{avec} \quad \delta = \alpha + 2\beta \sin^2\frac{\pi}{q},$$

uniformément pour $0 \leqq m \leqq \lambda \log\log x$ pour tout λ positif $< \alpha U$.

II. Soit maintenant E un ensemble de la famille (Φ) et soient α la densité de E par rapport à l'ensemble de tous les nombres premiers, et p_0 le plus petit nombre de E.

Alors on a pour x tendant vers $+\infty$ une formule de la forme

$$\sum_{n \leqq x} z^{\omega_E(n)} z'^{\Omega_E(n) - \omega_E(n)} = H(z, z') x (\log x)^{\alpha z - \alpha} + O\left[x (\log x)^{\alpha \mathcal{R} z - \alpha - 1}\right],$$

valable uniformément pour $|z| \leqq \rho_0$, $|z'| \leqq \rho'_0$ si $\rho_0 > 0$ et $0 < \rho'_0 < p_0$.

La fonction $H(z, z')$ est holomorphe en z et z' pour $|z'| < p_0$ et z quelconque.

On déduit encore de là un certain nombre de résultats intéressants.

a. Soit $\nu_{m,q}(x)$ le nombre des entiers positifs n au plus égaux à x et tels que $\omega_E(n) = m$ et $\Omega_E(n) = m + q$ (m et $q \geqq 0$).

Pour m et q fixés, on a quand x tend vers $+\infty$

$$\nu_{m,q}(x) = \frac{x}{(\log x)^\alpha} \sum_{j=0}^{m} \frac{b_{j,q}\,\alpha^{m-j}}{(m-j)!} (\log\log x)^{m-j} + O\left[\frac{x (\log\log x)^m}{(\log x)^{\alpha+1}}\right],$$

où $b_{j,q}$ est le coefficient de $z^j z'^q$ dans le développement de $H(z, z')$ en série entière.

D'ailleurs, $b_{0,0} \neq 0$ si $\alpha < 1$, $b_{0,0} = 0$ et $b_{1,0} \neq 0$ si $\alpha = 1$, et, pour $q > 0$, $b_{0,q} = 0$ et $b_{1,q} \neq 0$ si $\alpha < 1$, $b_{0,q} = b_{1,q} = 0$ et $b_{2,q} \neq 0$ si $\alpha = 1$.

On peut aussi dire que, quel que soit λ positif, on a quand x tend vers $+\infty$

$$\nu_{m,0}(x) = \begin{cases} \left\{ H\left(\dfrac{m}{\alpha \log\log x}, 0\right) + O\left[\dfrac{m}{(\log\log x)^2}\right]\right\} \dfrac{\alpha^m x (\log\log x)^m}{m!(\log x)^\alpha} & \text{si} \quad \alpha < 1, \\ \left\{ H_1\left(\dfrac{m-1}{\log\log x}, 0\right) + O\left[\dfrac{m}{(\log\log x)^2}\right]\right\} \dfrac{x (\log\log x)^{m-1}}{(m-1)! \log x} & \text{si} \quad \alpha = 1, \end{cases}$$

avec $H_1(z, z') = (1/z) H(z, z')$, uniformément pour $1 \leqq m \leqq \lambda \log\log x$.

Pour q fixé > 0, on a si $\alpha < 1$

$$\nu_{m,q}(x) = \left\{ \varphi_q\left(\frac{m-1}{\alpha \log\log x}\right) + O\left[\frac{m}{(\log\log x)^2}\right]\right\} \frac{\alpha^{m-1} x (\log\log x)^{m-1}}{(m-1)!(\log x)^\alpha},$$

avec $\varphi_q(z) = (1/z)(1/q!)(\partial^q H/\partial z'^q)(z, 0)$, uniformément pour $1 \leqq m \leqq \lambda \log\log x$, et si $\alpha = 1$

$$\nu_{m,q}(x) = \left\{ \psi_q\left(\frac{m-2}{\log\log x}\right) + O\left[\frac{m}{(\log\log x)^2}\right]\right\} \frac{x (\log\log x)^{m-2}}{(m-2)! \log x},$$

avec $\psi_q(z) = (1/z^2)(1/q!)(\partial^q H/\partial z'^q)(z, 0)$, uniformément pour $2 \leqq m \leqq \lambda \log\log x$.

b. Soient q et q' deux entiers > 1 *premiers entre eux* (²) et r et r' deux entiers quelconques.

On voit que, pour x infini, le nombre des entiers positifs n au plus égaux à x et satisfaisant à $\omega_E(n) \equiv r \pmod{q}$ et $\Omega_E(n) \equiv r' \pmod{q'}$ est égal à

$$\frac{x}{qq'} + \frac{2Rx}{qq'}(\log x)^{-2\alpha \sin^2 \frac{\pi}{qq'}} \left\{ \cos\left[\varphi + 2\pi\left(\frac{br'}{q'} - \frac{ar}{q}\right) + \alpha(\log\log x)\sin\frac{2\pi}{qq'}\right] + o[1] \right\},$$

où a et b sont les entiers déterminés par

$$0 \leqq a \leqq q - 1, \qquad 0 \leqq b \leqq q' - 1 \qquad \text{et} \qquad aq' - bq = 1,$$

et $R e^{i\varphi} = H(e^{2\pi i/qq'}, e^{-2\pi i b/q'})$.

III. Ajoutons que, dans le cas où E est l'ensemble de tous les nombres premiers, on peut obtenir des résultats analogues à ceux du paragraphe précédent en se limitant aux entiers appartenant à une progression arithmétique donnée.

(¹) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 611. Signalons que, dans cette dernière Note, p. 612, ligne 4, au lieu de « supposé non vide », il faut lire « supposé infini ».

(²) Dans nos travaux cités dans notre première Note, cette hypothèse a été oubliée dans les énoncés correspondant à celui-ci.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les correspondances vectorielles.*

Note (*) de M. **François Trèves**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On définit une relation, dite de domination, sur l'ensemble des applications linéaires d'un espace vectoriel dans un espace normé, et l'on formule certaines conditions générales d'utilisation de cette relation. On précise ensuite le type d'opérateurs différentiels auxquels elle va être appliquée et l'on énonce, pour ces cas, le principal résultat qu'elle permet d'obtenir.

1. Définitions et généralités. — Soient E un espace vectoriel (sans topologie), F un espace vectoriel normé. Nous noterons L(E; F) l'espace vectoriel des applications linéaires de E dans F, $L_b(F)$ l'espace vectoriel des opérateurs bornés de F, muni de la topologie de la convergence bornée, Aut(F) le groupe des opérateurs bornés et inversibles de F sur lui-même. Nous noterons $\| \ \|$ la norme dans F et aussi celle dans $L_b(F)$ lorsqu'aucune confusion ne sera à craindre.

Soient S, T deux éléments de L(E; F).

Définition 1. — Nous dirons que S *domine* T dans L(E; F) si, à tout $\varepsilon > 0$, correspond $A \in \mathrm{Aut}(F)$ tel que

$$\|A(Tx)\| \leqq \varepsilon \|A(Sx)\| \qquad \text{pour tout } x \in E.$$

Dans tous les cas qui nous intéresseront, E sera un sous-espace vectoriel

de F. Nous noterons J l'injection canonique de E dans F. $S \in L(E; F)$ sera dit *dominant* dans L(E; F) si S domine J.

Soit maintenant $\mathfrak{T}$ un sous-ensemble de L(E; F).

Définition 2. — Nous dirons que S *équidomine* $\mathfrak{T}$ dans L(E; F) si, à tout $\varepsilon > 0$, correspond $A \in \mathrm{Aut}(F)$ tel que

$$\| A(Tx) \| \leq \varepsilon \| A(Sx) \| \quad \text{pour tout } x \in E \text{ et tout } T \in \mathfrak{T}.$$

Définition 3. — Supposons que S équidomine $\mathfrak{T}$ dans L(E; F). Nous dirons qu'un sous-ensemble $\mathfrak{U}$ de Aut (F) est une *base de domination* de $\mathfrak{T}$ par S dans L(E; F) si, à tout $\varepsilon > 0$, correspond $U \in \mathfrak{U}$ tel que

$$\| U(Tx) \| \leq \varepsilon \| U(Sx) \| \quad \text{pour tout } x \in E \text{ et tout } T \in \mathfrak{T}.$$

Les énoncés qui suivent sont à peu près évidents.

Théorème 1. — *Si* S *domine* T *dans* L(E; F), *il existe une constante finie* C *telle que*

$$\| Sx \| \leq C \| (S + T)x \| \quad \text{pour tout } x \in E.$$

Proposition 1. — *Supposons que* S *équidomine* $\mathfrak{T}$ *dans* L(E; F). *Alors* :

1° *Quelle que soit la famille finie* (T_i) $(1 \leq i \leq r)$ *extraite de* $\mathfrak{T}$, S *domine* $T_1 + \ldots + T_r$ *dans* L(E; F).

2° *Quelle que soit l'application linéaire* v *de* E *dans lui-même*, $S \circ v$ *équidomine, dans* L(E; F), *l'ensemble des* $T \circ v$, T *parcourant* $\mathfrak{T}$.

Proposition 2. — *Supposons que* S *équidomine* $\mathfrak{T}$ *dans* L(E; F) *et qu'à chaque* $T \in \mathfrak{T}$ *corresponde un opérateur* $A_T \in L_b(F)$ *de sorte qu'on ait :*

a. il existe $M < +\infty$ *tel que* $\| A_T \| \leq M$ *pour tout* $T \in \mathfrak{T}$;

b. il existe une base de domination $\mathfrak{U}$ *de* $\mathfrak{T}$ *par* S *telle que* A_T *et* U *commutent, quels que soient* $T \in \mathfrak{T}$ *et* $U \in \mathfrak{U}$.

Dans ces conditions :

1° S *équidomine, dans* L(E; F), *l'ensemble des* $A_T \circ T$, T *parcourant* $\mathfrak{T}$.

2° *Quel que soit* $T_0 \in \mathfrak{T}$, $S + A_{T_0} \circ T_0$ *équidomine* $\mathfrak{T}$ *dans* L(E; F).

Dans la suite, F sera toujours un espace hilbertien. Dans ce cas, si S domine T dans L(E; F), il existera, d'après le théorème 1, un opérateur borné G de F tel que $G[(S + T)x] = Sx$ pour tout $x \in E$. La dualité et la transposition fourniront d'autres propriétés intéressantes, d'ailleurs classiquement associées à celle-là.

2. Applications aux opérateurs différentiels. — Notons $x = (x_1, \ldots, x_n)$ la variable dans R^n, $y^0 = (y_1^0, \ldots, y_\nu^0)$ celle dans R^ν. Nous allons considérer des opérateurs différentiels sur R^n, dont les coefficients seront des combinaisons linéaires finies de produits de polynomes en y^0 et de fonctions de L_x^∞. Si les coefficients sont constants en x, ces opérateurs seront notés $P(y^0, D)$, $Q(y^0, D)$, etc. Par exemple, $P(y^0, D)$ s'obtient en substituant $(1/2i\pi)(\partial/\partial x_j)$ à y_j $(1 \leq j \leq n)$ dans le polynome $P(y^0, y)$ à $n + \nu$ variables (et à coefficients complexes).

Nous écrirons aussi $P^{(p)}(y^0, y)$ pour $(1/2i\pi)(\partial/\partial y_1)^{p_1} \ldots (1/2i\pi)(\partial/\partial y_n)^{p_n}$ $P(y^0, y)$.

Soit Ω un ouvert borné de R^n. En ce qui concerne les espaces E et F du paragraphe 1, nous choisirons respectivement $\mathcal{D}_x(\Omega)\hat{\otimes}\mathcal{S}_{y^0}$, que nous noterons E_Ω, et $[L^2_x(\Omega)](L^2_{y^0})$, que nous noterons F_Ω. F_Ω sera muni de la norme, notée $\| \ \|$, et du produit hermitien habituels. Cependant nous donnerons au mot « domine » une signification plus étroite qu'au paragraphe 1. Précisément, nous dirons que $P(y^0, D)$ domine $Q(y^0, D)$ *sur* Ω, si $P(y^0, D)$ domine $Q(y^0, D)$ dans $L(E_\Omega; F_\Omega)$ avec des bases de domination constituées par des opérateurs de la forme $\exp(\langle x, h(y^0)\rangle)$, où

$$h(y^0)=(h_1(y^0), \ldots, h_n(y^0)) \in (L^\infty_{y^0}) \times \ldots \times (L^\infty_{y^0}).$$

$\exp(\langle x, h(y^0)\rangle)$ opérera multiplicativement en x et en y^0. Puisque Ω est borné, il s'agit bien là d'opérateurs bornés et inversibles de F_Ω sur lui-même. $h_j(y^0)$ $(1 \leq j \leq n)$ pourra toujours être supposée réelle, partout définie et bornée par sa norme L^∞. Pour abréger, nous appellerons *spéciales* ces applications $h(y^0)$. Si $\nu = 0$, $h(y^0)$ sera un vecteur constant de R^n.

$S(x, y^0)$, $T(x, y^0)$, etc. désigneront des distributions en x et y^0, et $\hat{S}(y, y^0)$, $\hat{T}(y, y^0)$, etc. leurs transformées de Fourier par rapport à x, lorsqu'elles existeront. Soit s réel quelconque. Nous désignerons par $H^s(L^2_{y^0})$ le sous-espace de $\mathcal{S}'_x(L^2_{y^0})$ formé des $S(x, y^0)$ qui vérifient : 1° $\hat{S}(y, y^0)$ est une *fonction* de (y, y^0); 2° $(1+|y|^2)^{s/2}\hat{S}(y, y^0) \in L^2_{y, y^0}$. $H^s(L^2_{y^0})$ sera muni de la norme (qui en fait un espace hilbertien) :

$$\|S\|_s = \left[\iint (1+|y|^2)^s |\hat{S}(y, y^0)|^2 \, dy \, dy^0\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Enfin, si K est un compact arbitraire de R^n, $H^s_K(L^2_{y^0})$ désignera le sous-espace de $H^s(L^2_{y^0})$ formé des $S(x, y^0)$ ayant leur support dans $K \times R^\nu$. $H^s_K(L^2_{y^0})$ sera, lui aussi, muni de la norme $\| \ \|_s$, pour laquelle c'est un espace hilbertien.

Soient des opérateurs $P(y^0, D)$, $Q_j(y^0, D)$ et des fonctions $a_j(x) \in \mathcal{E}_x$ $(1 \leq j \leq r)$. Posons

$$P(x, y^0, D) = P(y^0, D) + \sum_{j=1}^{r} a_j(x)\, Q_j(y^0, D).$$

THÉORÈME 2. — *On suppose que* $P(y^0, D)$ *équidomine les* $Q_j(y^0, D)$ *sur un ouvert borné* Ω *de* R^n. *Soient un compact* $K \subset \Omega$ *et deux entiers s et s' quelconques* (≥ 0 *ou* < 0). *Alors, pour toute* $T(x, y^0) \in H^{s'}_K(L^2_{y^0})$ *telle que* $P(x, y^0, D)T \in H^s(L^2_{y^0})$, *on a* $P(y^0, D)T \in H^s(L^2_{y^0})$. *Et il existe une constante* $A_K(s, s') < +\infty$ (*indépendante de* T), *telle que*

$$\|P(y^0, D)T\|_s \leq A_K(s, s')\, \|P(x, y^0, D)T\|_s.$$

On peut effectuer une transformation de Fourier en y^0 : $P(y^0, D)$ et $Q_j(y^0, D)$ deviennent des opérateurs $P(D_{x^0}, D_x)$ et $Q_j(D_{x^0}, D_x)$ à coefficients constants sur $R^n \times R^\nu$; et le théorème 2 vient à concerner des opérateurs différentiels sur $R^n \times R^\nu$, où « domine » un terme à coefficients constants, et où les coefficients ne dépendent que des n premières variables. Plus généralement, nous aurions pu considérer des fonctions $a_j(x, y^0) \in \mathcal{E}_x \hat{\otimes} L^\infty_{y^0}$ au lieu des $a_j(x)$: alors, la transformation de Fourier en y^0 aurait conduit à des « coefficients » multiplicatifs pour x et « convolutifs » pour x^0.

Soit $T \in H^{s'}_K(L^2_{x^0})$. Sous les mêmes hypothèses, on déduit du théorème 2 :

$$P(x, D_{x^0}, D_x)T \in \mathcal{E}_x(L^2_{x^0}) \to T \in \mathcal{E}_x(L^2_{x^0}); \quad \text{(I)}$$

$$P(x, D_{x^0}, D_x)T = 0 \Rightarrow T = 0. \quad \text{(II)}$$

Du théorème 2 découlent des propriétés intéressant, d'une part, l' « inversibilité » à gauche et à droite de $P(x, D_{x^0}, D_x)$ au sens de certains espaces de distributions en x et x^0, d'autre part, les solutions de l'équation homogène $P(x, D_{x^0}, D_x)S(x, x^0) = 0$.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la représentation intégrale de certaines opérations linéaires.* Note de M. **Nicolae Dinculeanu**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit Z, un espace localement compact, μ une mesure de Radon [1] positive sur Z et $\mathcal{E} = (E(z))_{z\in Z}$ une famille d'espaces de Banach. On désigne par $\mathcal{C}(\mathcal{E})$ l'ensemble des champs de vecteurs $\mathbf{x}$ définis sur Z, tels que $\mathbf{x}(z) \in E(z)$ quel que soit $z \in Z$. Supposons qu'il existe une famille fondamentale $\mathfrak{A} \subset \mathcal{C}(\mathcal{E})$ de champs de vecteurs continus, vérifiant l'axiome de Godement [2] : (G). *Il existe une partie dénombrable $\mathfrak{A}_0 \subset \mathfrak{A}$, telle que, pour tout $z \in Z$, l'ensemble $\{\mathbf{x}(z); \mathbf{x} \in \mathfrak{A}_0\}$ soit dense dans* $E(z)$. Si tous les espaces $E(z)$ sont identiques à un même espace de Banach E, on prend pour $\mathfrak{A}$ l'ensemble des applications constantes de Z dans E. Soit F un espace de Banach de type dénombrable, dual d'un espace de Banach B. Pour tout $z \in Z$, soit $G(z)$, l'espace $\mathcal{L}(E(z), F)$ des applications linéaires et continues de $E(z)$ dans F, et soit $\mathcal{G}$ la famille $(G(z))_{z\in Z}$. Si $F = C$, l'espace $G(z)$ est le dual $E'(z)$ de $E(z)$; dans ce cas, on désigne par $\mathcal{E}'$ la famille $(E'(z))_{z\in Z}$.

Théorème 1. — *Pour toute application linéaire et continue f de $L^1_{\mathfrak{A}}$ dans F, il existe un champ d'opérations $U_f \in \mathcal{C}(\mathcal{G})$, déterminé localement presque partout, tel que $N_\infty(U_f) = \|f\|$ et*

$$f(x) = \int U_f(z)\mathbf{x}(z)\,d\mu(z) \qquad \textit{pour} \quad \mathbf{x} \in L^1_{\mathfrak{A}}. \quad (1)$$

Pour chaque $a \in B$, soit f_a la forme linéaire et continue définie sur $L^1_{\mathcal{A}}$ par l'égalité $f_a(\mathbf{x}) = \langle a, f(\mathbf{x}) \rangle$. Alors on a [(3), th. 2] :

$$(2) \qquad f_a(\mathbf{x}) = \int \langle \mathbf{x}(z), \mathbf{x}'_a(z) \rangle \, d\mu(z) \qquad \text{pour} \quad \mathbf{x} \in L^1_{\mathcal{A}},$$

où $\mathbf{x}'_a \in \mathcal{C}(\mathcal{E}')$ et $N_\infty(\mathbf{x}'_a) = \|f_a\|$; $\mathbf{x}'_a$ est déterminé à un ensemble localement négligeable près, N_a, et l'on peut supposer $\|\mathbf{x}'_a(z)\| \leq \|f_a\|$ pour $z \notin N_a$. Soit A l'ensemble des combinaisons linéaires à coefficients rationnels complexes d'une partie dénombrable partout dense dans B. Il existe alors un ensemble localement négligeable $N \subset Z$, tel que pour tout $z \notin N$ l'on ait $\mathbf{x}'_{\alpha a+\beta b}(z) = \alpha \mathbf{x}'_a(z) + \beta \mathbf{x}'_b(z)$ pour a, $b \in A$, α, β rationnels, et $\|\mathbf{x}'_a(z)\| \leq \|f_a\| \leq \|f\| . \|a\|$ pour $a \in A$. Si pour chaque $z \in N$ on pose $\mathbf{x}'_a(z) = 0$ quel que soit $a \in A$, les relations précédentes sont vraies pour tout $z \in Z$. Alors, pour tout $z \in Z$ et $\mathbf{x} \in L^1_{\mathcal{A}}$, l'application $a \to \langle \mathbf{x}(z), \mathbf{x}'_a(z) \rangle$ est une forme linéaire (par rapport au corps des nombres rationnels complexes) sur A. Cette forme linéaire est continue car $|\langle \mathbf{x}(z), \mathbf{x}'_a(z) \rangle| \leq \|\mathbf{x}(z)\| . \|f\| . \|a\|$, et par suite, peut être prolongée uniquement par continuité en une forme linéaire continue $T\mathbf{x}(z)$ sur B, et $\|T\mathbf{x}(z)\| \leq \|\mathbf{x}(z)\| . \|f\|$. Pour chaque $a \in B$ et $\mathbf{x} \in L^1_{\mathcal{A}}$, on a

$$\langle \mathbf{x}(z), \mathbf{x}'_a(z) \rangle = \langle a, T\mathbf{x}(z) \rangle \quad \text{presque partout,}$$

(car les deux membres de l'égalité sont fonctions continues de a), et par suite, la relation (2) devient

$$(3) \qquad \langle a, f(\mathbf{x}) \rangle = \int \langle a, T\mathbf{x}(z) \rangle \, d\mu(z) \qquad \text{pour} \quad \mathbf{x} \in L^1_{\mathcal{A}} \quad \text{et} \quad a \in B.$$

Comme F est de type dénombrable et pour tout $a \in B$ et $\mathbf{x} \in L^1_{\mathcal{A}}$ la fonction scalaire $z \to \langle a, T\mathbf{x}(z) \rangle$ est mesurable, il résulte [(4), th. 32) que l'application $T\mathbf{x} : z \to T\mathbf{x}(z)$ de Z dans F est mesurable. D'autre part, on a $N_1(T\mathbf{x}) \leq \|f\| N_1(\mathbf{x})$ donc $T\mathbf{x} \in L^1_F$ et de (3), on déduit

$$(4) \qquad f(\mathbf{x}) = \int T\mathbf{x}(z) \, d\mu(z) \qquad \text{pour} \quad \mathbf{x} \in L_{\mathcal{A}}.$$

On vérifie aisément que $T(\alpha\mathbf{x} + \beta\mathbf{y}) = \alpha T\mathbf{x} + \beta T\mathbf{y}$ presque partout pour chaque $\mathbf{x}$, $\mathbf{y} \in L^1_{\mathcal{A}}$ et α, $\beta \in C$, donc l'application $T : \mathbf{x} \to T\mathbf{x}$ de $L^1_{\mathcal{A}}$ dans L^1_F est linéaire et continue et $\|T\| \leq \|f\|$. Il est facile de voir que, pour chaque fonction $g \in L^\infty_C$ et $\mathbf{x} \in L^1_{\mathcal{A}}$, on a $T(g\mathbf{x}) = gT\mathbf{x}$ presque partout, donc T est décomposable (3), et par suite [(3), th. 1], pour tout $z \in Z$ il existe une application linéaire et continue $U_f(z)$ de $E(z)$ dans F, $[U_f \in \mathcal{C}(\mathcal{G})]$, telle que $T\mathbf{x}(z) = U_f(z)\mathbf{x}(z)$ presque partout pour chaque $\mathbf{x} \in L^1_{\mathcal{A}}$, et $N_\infty(U_f) = \|T\| \leq \|f\|$; U_f est déterminé localement presque partout. Alors la relation (1) résulte de (4). De la relation (1) on déduit

$$\|f(\mathbf{x})\| \leq \int \|U_f(z)\| . \|\mathbf{x}(z)\| \, d\mu(z) \leq N_\infty(U_f) N_1(\mathbf{x}),$$

donc $\|f\| \leq N_\infty(U_f)$, et l'égalité inverse ayant été déjà démontrée, on a $N_\infty(U_f) = \|f\|$, ce qui achève la démonstration.

Remarques. — 1° Si tous les $E(z)$ sont des espaces hilbertiens, la relation (4) et l'égalité $T(g\mathbf{x}) = gT\mathbf{x}$ peuvent être démontrées sans supposer l'axiome (G) [*voir* (2), p. 92]. 2° Supposons que : ($\star$) *il existe une famille fondamentale* $\mathcal{D} \subset \mathcal{C}(\mathcal{G})$ *vérifiant l'axiome* (G) *et telle que la fonction* $z \to U(z)\mathbf{x}(z)$ *soit mesurable quels que soient* $U \in \mathcal{D}$ *et* $\mathbf{x} \in \mathcal{A}$. Dans ce cas, U_f est mesurable (relativement à $\mathcal{D}$ et μ), donc $U_f \in L^\infty_{\mathcal{D}}$. La démonstration est la même que celle de la remarque 1 de (3). 3° Pour le cas où $E(z) = F$ quel que soit $z \in Z$ [*voir* (5), th. 2]. Pour le cas où $E(z) = C$ quel que soit $z \in Z$, *voir* (5), (6), (7), (8) et (9).

2. Supposons maintenant Z *compact* et les espaces $E(z)$ et F comme dans le paragraphe précédent. Désignons par $\mathcal{C}_{\mathcal{A}}(Z)$ l'espace des champs de vecteurs $\mathbf{x} \in \mathcal{C}(\mathcal{E})$, continus par rapport à la famille fondamentale $\mathcal{A}$, et munis de la topologie de la convergence uniforme. Une application linéaire et continue f de $\mathcal{C}_{\mathcal{A}}(Z)$ dans F est *majorée* s'il existe une mesure de Radon positive ν, telle que, pour tout $\mathbf{x} \in \mathcal{C}_{\mathcal{A}}(Z)$ on ait $\|f(\mathbf{x})\| \leq \int \|\mathbf{x}(z)\| \, d\nu(z)$. Si $F = C$, toute forme linéaire continue sur $\mathcal{C}_{\mathcal{A}}(Z)$ est majorée.

THÉORÈME 2. — *Pour toute application linéaire continue et majorée f de $\mathcal{C}_{\mathcal{A}}(Z)$ dans* F, *il existe une plus petite mesure μ_f majorante de f et un champ d'opérations* $U_f \in \mathcal{C}(\mathcal{G})$, *déterminé μ_f-presque partout, tels que* $N_\infty(U_f, \mu_f) \leq 1$, *et*

$$f(\mathbf{x}) = \int U_f(z)\,\mathbf{x}(z)\, d\mu_f(z) \qquad \textit{pour} \quad \mathbf{x} \in \mathcal{C}_{\mathcal{A}}(Z).$$

La démonstration repose sur le théorème 1. Si la condition ($\star$) est vérifiée, alors $U_f \in L^\infty_{\mathcal{D}}(Z, \mu_f)$. Si $F = C$, alors pour toute fonction continue $\varphi \geq 0$ sur Z on a $\mu_f(\varphi) = \sup\{|f(\varphi\mathbf{x})|;\ \mathbf{x} \in \mathcal{C}_{\mathcal{A}}(Z), \|\mathbf{x}\| \leq 1\}$ donc $\|\mu_f\| = \|f\|$, et $N_\infty(U_f, \mu_f) = 1$; si l'on suppose la condition ($\star$) avec « continue » au lieu de « mesurable », alors $\|U_f(z)\| = 1$ μ_f-presque partout, et la correspondance $f \to (\mu_f, U_f)$ est biunivoque.

(1) Pour ce qui concerne l'intégration, *voir* N. BOURBAKI, *Intégration*, livre VI, chap. I-IV, Paris, 1952.

(2) Pour ce qui concerne les champs de vecteurs et les espaces $L^p_{\mathcal{A}}$, *voir* R. GODEMENT, *Ann. Math.*, 53, 1951, p. 68-124.

(3) C. T. IONESCU TULCEA, *Bull. Sc. Math.*, 79, 1955, p. 106-111.

(4) N. DUNFORD, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 44, 1938, p. 305-356.

(5) J. DIEUDONNÉ, *Ann. Univ. Grenoble*, 23, 1947-1948, p. 25-55.

(6) J. DIEUDONNÉ, *J. Indian Math. Soc.*, 15, 1951, p. 77-86 (cité d'après *Math. Rev.*).

(7) N. DUNFORD et B. J. PETTIS, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 47, 1940, p. 323-392.

(8) I. GELFAND, *Mat. Sbornik*, 4, 46, 1938, p. 68-124.

(9) R. S. PHILLIPS, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 48, 1940, p. 516-541.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la déficience d'un réseau infini.* Note de M. **Claude Berge**, présentée par M. Henri Villat.

La théorie du flot maximum dans un réseau de transport (Ford-Fulkerson) ayant de nombreuses applications à des problèmes combinatoires de la théorie des graphes, nous étendons ici au cas infini un théorème de D. Gale [1], découlant du théorème de la coupe minimum [2], et nous le complétons en formulant la déficience du réseau.

Un *réseau de transport* est ici un graphe orienté (X, U), avec une *capacité* $c(u)$ associée à chaque arc $u \in U$; en outre, il existe une *entrée* $x_0 \in X$, et une infinité dénombrable (au plus) de *sorties* $y_1, y_2, \ldots$ avec pour chaque sommet y_n une *demande* $d(y_n) > 0$ représentant la quantité totale de flot réclamée en y_n. La *déficience* d'un réseau est la quantité totale minimum qu'il faut rabattre des demandes pour pouvoir toutes les satisfaire [3]; si $Y \subset Z = \{y_1, y_2, \ldots\}$, on désigne par $F(Y)$ la quantité totale de flot que l'on peut faire entrer (globalement) dans Y, et l'on pose

$$\partial(Y) = \sum_{y \in Y} d(y) - F(Y),$$

$$\partial_0 = \sup_{|Y| < \infty} \partial(Y).$$

Les autres notations et définitions sont celles exposées ailleurs [4].

Lemme 1. — *Dans un graphe progressivement fini et Γ-fini, on a $|\hat{\Gamma} x|$ fini pour tout sommet x.*

En effet, si $|\hat{\Gamma} x_0| = \infty$, il existe dans Γx_0 au moins un sommet x_1 tel que $|\hat{\Gamma} x_1| = \infty$; de même, il existe dans Γx_1 un sommet x_2 tel que $|\hat{\Gamma} x_2| = \infty$, etc.; le chemin $(x_0, x_1, x_2, \ldots)$ étant de longueur infinie, le graphe ne peut être progressivement fini.

Lemme 2. — *Soit $\Phi_1, \Phi_2, \ldots$ une suite d'ensembles finis non vides et disjoints deux à deux, et soit $\leq$ une relation binaire définie entre les éléments de deux ensembles Φ_n consécutifs; si pour tout $\varphi_n \in \Phi_n$ il existe un $\varphi_{n-1} \in \Phi_{n-1}$ tel que $\varphi_{n-1} \leq \varphi_n$, il existera une suite $(\varphi_1^0, \varphi_2^0, \ldots)$, avec $\varphi_n^0 \in \Phi_n$ pour tout n et telle que*

$$\varphi_1^0 \leq \varphi_2^0 \leq \varphi_3^0 \leq \ldots \leq \varphi_n^0 \leq \ldots.$$

Cela se déduit immédiatement du lemme 1.

Théorème 1. — *Si le graphe est régressivement fini et Γ^--fini, une condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe un flot φ^0 satisfaisant à toutes les demandes est que $\partial_0 = 0$.*

Ce résultat ayant été démontré dans le cas où $|Z| < \infty$ par Gale, il s'agit de l'étendre au cas où Z est infini dénombrable.

Posons $Y_n = \{y_1, y_2, \ldots, y_n\}$, et désignons par X_n l'ensemble des sommets appartenant à au moins un chemin allant de x_0 à z *via* un des points de Y_n.

Le graphe obtenu en changeant l'orientation de chaque arc est Γ-fini et progressivement fini, donc, d'après le lemme 1, on a

$$|(\hat{\Gamma}^{-})_y| < \infty \qquad (y \in Z).$$

Donc l'ensemble

$$X_n = \bigcup_{k=1}^{n} (\hat{\Gamma}^{-})_{y_k}$$

est fini, et le sous-réseau G_n qu'il engendre est fini.

Désignons par Φ_n l'ensemble des flots φ_n du réseau G_n qui satisfassent les demandes [si u n'est pas un arc de G_n, on posera en outre $\varphi_n(u) = 0$]. Comme G_n est un réseau fini, on a $|\Phi_n| < \infty$; par ailleurs, d'après le théorème de Gale, on a $\Phi_n \neq \emptyset$; enfin, à tout $\varphi_n \in \Phi_n$, on peut faire correspondre d'une façon évidente un flot $\varphi_{n-1} \in \Phi_{n-1}$ tel que $\varphi_{n-1} \leq \varphi_n$: d'après le lemme 2, il existe alors une suite $(\varphi_1^0, \varphi_2^0, \ldots, \varphi_n^0, \ldots)$ avec $\varphi_n^0 \in \Phi_n$ pour tout n et telle que

$$\varphi_1^0 \leq \varphi_2^0 \leq \ldots \leq \varphi_n^0 \leq \ldots.$$

Posons $\varphi^0(u) = \sup \varphi_n^0(u)$, et montrons que c'est bien un flot compatible avec le réseau G.

Si $a \in X$, l'ensemble U_a des arcs incidents à a et dirigés vers a étant fini, il existe un entier p tel que

$$\varphi_p^0(u) = \varphi^0(u) \qquad (u \in U_a);$$

φ_p^0 étant un flot du réseau G_p, on a

$$\sum_{u \in U_a} \varphi^0(u) = \sum_{u \in U_a} \varphi_p^0(u) = \sum_{v \in V_a} \varphi_p^0(v) = \sum_{v \in V_a} \varphi^0(v).$$

Donc φ^0 est un flot, et $\varphi^0(u) \leq c(u)$; enfin il est évident que ce flot satisfait à toute demande.

LEMME 3. — *Si l'on désigne par $\mathcal{A}$ la famille des ensembles $A \subset Z$ avec $|A| < \infty$, $\delta(A) = \delta_0$, cette famille est un treillis par rapport aux opérations $\cup$ et $\cap$.*

Cela se démontre comme l'a fait Ore dans un cas particulier ([5]).

LEMME 4. — *Si $0 < \delta_0 < \infty$, l'intersection A_0 de la famille $\mathcal{A}$ est non vide et appartient à $\mathcal{A}$.*

En effet, les ensembles de $\mathcal{A}$ étant finis, A_0 est une intersection finie d'ensembles $A_i \in \mathcal{A}$; donc d'après le lemme précédent $A_0 \in \mathcal{A}$; en outre, si $A_0 = \emptyset$, on aurait

$$\delta_0 = \delta(A_0) = \delta(\emptyset) = 0.$$

THÉORÈME 2. — *Si le graphe est régressivement fini et Γ^{-}-fini, la déficience du graphe est égale à δ_0.*

En effet, on remarque que si $0 < \delta_0 < \infty$, et si l'on diminue d'une unité la demande en un sommet quelconque de A_0, le nombre δ_0 est diminué d'une unité; si l'on diminuait d'une unité la demande en un point n'appartenant pas à A_0, le nombre δ_0 ne serait pas modifié.

(1) *Abstract*, *Bull. A. M. S.*, 63, janvier 1957, p. 17.

(2) L. R. Ford et D. R. Fulkerson, *Canad. J. Math.*, 8, 1956, p. 399.

(3) Si le réseau est fini, la déficience égale $d(Z)$ moins la valeur du flot maximum (mais ceci n'a plus de sens si $|Z| = \infty$).

(4) C. Berge, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1404; Γ désigne l'application multivoque de X dans X qui définit le graphe, Γ^- son inverse, $\hat{\Gamma}$ sa fermeture transitive; on dira ici que le graphe est progressivement fini (au lieu de « localement ») si toute progression a une longueur finie, et qu'il est régressivement fini si toute régression a une longueur finie. U_a désigne l'ensemble des arcs incidents à a dirigés vers a, et V_a désigne celui des arcs incidents dirigés vers l'extérieur.

(5) O. Ore, *Duke Math. J.*, 22, 1955, p. 625.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les séries de base relatives à certaines classes de fonctions entières*. Note de M. **Maurice Falgas**, présentée par M. Paul Montel.

Les notations sont les mêmes que dans mon travail précédent (1).

1. Si $\theta(X)$ applique conformément et d'une manière biunivoque le disque ouvert $|X| < 1$ sur $\complement\overline{D}$, de telle sorte que $\theta(O) = \infty$, le développement de $\theta'(X)/[\theta(X) - z]$ en puissances croissantes de X définit une suite de polynomes $q_n(z)$ qui sont les polynomes de Faber associés à $\overline{D}$. Nous poserons :

$$(1) \qquad Q_n(z) = \frac{1}{2i\pi}\int_L \frac{q_n(\zeta)}{\zeta} E_\rho\left(\frac{z}{\zeta}\right) d\zeta$$

(L contour simple fermé entourant l'origine, parcouru dans le sens positif,

$E_\rho(u) = \sum_{n=0}^{\infty} u^n/\Gamma[1 + (n/\rho)]$).

Nous dirons que les polynomes $Q_n(z)$ sont les polynomes de Faber associés à la classe $\mathcal{C}[\rho, h(\varphi)]$ définie dans ma Note précédente. D'après ce qui a été vu dans cette Note, si $\overline{D}_R$ est la région dont la frontière est l'image de $|X| = R$ $(R < 1)$, on peut lui associer une classe analogue à $\mathcal{C}[\rho, h(\varphi)]$ mais contenue dans celle-ci, nous la désignerons par $\mathcal{C}[\rho, h_R(\varphi)]$. Toutes les classes $\mathcal{C}[\rho, h_R(\varphi)]$ $(R \leq 1)$ ont à un coefficient près, les mêmes polynomes de Faber.

THÉORÈME 1. — *a. Toute fonction de la classe* $\mathcal{C}[\rho, h(\varphi)]$ *est représentable par une série unique de la forme :*

(2) $$\sum_{n=0}^{\infty} a_n Q_n(z),$$

avec

(3) $$\overline{\lim} |a_n|^{\frac{1}{n}} < 1,$$

absolument et uniformément convergente sur tout ensemble borné.

b. Toute série de la forme (2) *vérifiant la condition* (3), *converge absolument et uniformément sur tout ensemble borné vers une fonction de la classe* $\mathcal{C}[\rho, h(\varphi)]$.

c. Si la condition (3) *est remplacée par :* $\overline{\lim} |a_n|^{1/n} = 1$, *la série* (2) *peut être divergente en certains points, mais elle peut encore être uniformément convergente et absolument convergente sur tout ensemble borné avec* $\overline{\lim} |a_n|^{1/n} > 1$, *même si le rayon d'univalence de* $\theta(X)$ *est* 1.

THÉORÈME 2. — *Quel que soit* $R (0 < R \leq 1)$ *et quel que soit* $\varepsilon > 0$, *il existe une constante* $K(\varepsilon) > 0$, *telle que :*

$$|Q_n(re^{i\varphi})| \leq \frac{K(\varepsilon)}{R^n} e^{r^\rho [h_R(\varphi)+\varepsilon]}.$$

2. *Étant donné la base* $\{P_m(z)\}$, *si :*

(4) $$p_m(z) = \rho \int_0^{\infty} P_m(zt)\, e^{-t^\rho}\, t^{\rho-1}\, dt,$$

les polynomes $p_m(z)$ *forment encore une base.*

Les deux bases seront dites associées. Nous poserons :

$$z^n = \sum_{m=0}^{\infty} \pi_{nm} p_m(z),$$

$$q_n(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \pi'_{nm} p_m(z) \qquad ou \qquad Q_n(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \pi'_{nm} P_m(z)$$

(*avec la convention que pour n donné les coefficients* π_{nm} *et* π'_{nm} *sont tous nuls à l'exception d'un nombre fini d'entre eux*)

$$\varphi_m(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\pi_{nm}}{x^{n+1}}$$

(*si cette série converge dans un voisinage de l'infini*).

On a alors :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \pi'_{nm} X^{n-1} = \varphi_m[\theta(X)]\theta'(X).$$

Si $F \in \mathcal{C}[\rho, h(\varphi)]$ et est représentée par la série (2), nous poserons :

$$A_m = \sum_{m=0}^{\infty} a_n \pi'_{nm},$$

sous réserve que cette série soit convergente, et la série de base de F sera :

$$\sum_{m=0}^{\infty} A_m P_m(z).$$

Cannon a étudié seulement le cas où $h(\varphi)$ est une constante. Dans ce cas particulier, notre définition coïncide avec la sienne.

THÉORÈME 3. — *Si* K *est un ensemble compact du plan des* z, *pour que toute fonction* $F \in \mathcal{C}[\rho, h(\varphi)]$ *admette une série de base qui converge uniformément vers* $F(z)$ *sur* K, *il est nécessaire et suffisant que :*

a. les fonctions $\varphi_m(x)$ *existent et soient holomorphes sur* $\complement\overline{D}$;

b. la série $\sum_{m=0}^{\infty} \varphi_m(x) P_m(z)$ *converge uniformément sur tout ensemble défini par* $x \in H$, $z \in K$, *où* H *est un ensemble compact quelconque contenu dans* $\complement\overline{D}$.

THÉORÈME 4. — *Si la série* $\sum_{m=0}^{\infty} A_m P_m(z)$ *converge uniformément sur tout ensemble borné et définit une fonction entière d'ordre* ρ, *de type fini, et si la série* $\sum_{m=0}^{\infty} A_m p_m(z)$ *ne converge uniformément sur aucun voisinage de l'origine :*

a. il existe une suite $\{m'_j, m''_j, z_j\}$ *avec* $\lim_{j \to \infty} |z_j| = 0$, *telle que* $\left| \sum_{m=m'_j}^{m''_j} A_m p_m(z_j) \right|$ *ne soit pas borné*;

b. si l'on pose pour les z_j *de la suite précédente* $z_j = r_j e^{i\theta_j}$, *il existe une suite* $\{j_s\}$ *extraite de* $\{j\}$ *et une suite de nombres* c_s *tendant vers l'infini avec* s, *telles que :*

$$\left| \sum_{m=m'_{j_s}}^{m''_{j_s}} A_m P_m(r_{j_s} e^{i\theta_{j_s}}) \right| \geq e^{c_s r_{j_s}^{\rho}}.$$

THÉORÈME 5. — *a. Si une fonction* f *holomorphe sur* $\overline{D}$ *admet une série de base relative à* $\{p_m(z)\}$, *qui converge uniformément vers* $f(z)$ *sur un voisinage de l'origine, la fonction* F *correspondante de la classe* $\mathcal{C}[\rho, h(\varphi)]$ *admet une série de base qui converge uniformément vers* $F(z)$ *sur tout ensemble borné.*

b. Si la base $\{P_m(z)\}$ *est effective relativement à la classe* $\mathcal{C}[\rho, h(\varphi)]$, *pour que toute fonction* f *holomorphe sur* $\overline{D}$ *admette une série de base relative à* $\{p_m(z)\}$ *qui converge uniformément vers* f *sur un voisinage de l'origine (dépendant de* f), *il est nécessaire et suffisant qu'à tout ensemble compact* $H \subset \complement\overline{D}$, *on puisse associer des nombres positifs* B *et* C *tels que :*

$$\sup_{0 \leq m' \leq m'' < \infty} \left[\max_{x \in H},\ \max_{|z| \leq R} \left| \sum_{m=m'}^{m''} \varphi_m(x) P_m(z) \right| \right] \leq C e^{BR^{\rho}}.$$

Les hypothèses du théorème 4 sont réalisées par exemple dans le cas suivant : Désignons par $\mathfrak{A}$ l'ensemble des nombres impairs supérieurs à 3^4, par $\lambda(m)$ le plus grand nombre pair inférieur à $m(\log m)^{1/2}$. Prenons $\rho = 1$, $p_m(z) = z^m$ si m n'appartient pas à $\lambda(\mathfrak{A})$, $p_{\lambda(m)}(z) = z^{\lambda(m)} - z^m$ si $m \in \mathfrak{A}$.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2275.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la convergence des polynomes d'interpolation de Lagrange et d'Hermite aux nœuds équidistants.* Note (*) de M. **Paul Otto Runck**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

On donne des conditions suffisantes pour l'emploi efficace de ces polynomes dans un voisinage de l'origine.

En 1901 Runge a remarqué, qu'il existe des fonctions $f(x)$, analytiques dans un intervalle, pour lesquelles la suite des polynomes de Lagrange aux nœuds équidistants ne converge pas uniformément vers $f(x)$ dans tout l'intervalle. Plus tard d'autres travaux (par exemple de Borel, Bernstein, Fréchet, Quade) (1) ont aussi indiqué l'inefficacité de ces polynomes de Lagrange pour un grand nombre de nœuds. Pour la fonction $y = |x|$ Bernstein a montré que la suite correspondante des polynomes de Lagrange aux nœuds équidistants dans $\langle -1, +1 \rangle$ diverge dans tout l'intervalle à l'exception des points -1, $+1$ et 0 (la convergence au point O fut démontrée seulement plus tard).

Toutefois dans l'analyse appliquée on emploie avec succès des polynomes de Lagrange aux nœuds équidistants et des formules déduites de ces polynomes (même pour un grand nombre de nœuds) (2). Il s'agit donc de savoir dans quelles conditions cette application est admissible.

Nous considérons une fonction continue $f(x)$ dans l'intervalle $\langle -1, +1 \rangle$ et construisons pour la suite de nœuds équidistants $x_{1,n} = -1$, $x_{2,n}$, $x_{3,n}$ ..., $x_{n,n} = +1$; $(n = 1, 2 \ldots)$ les polynomes interpolateurs de Lagrange, qui coïncident aux nœuds avec $f(x)$:

$$L_n[f; x] = \sum_{k=1}^{n} l_{k,n}(x) f(x_{k,n}),$$

où

$$l_{k,n}(x) = \frac{F_n(x)}{F'_n(x_{k,n})(x - x_{k,n})}; \qquad F_n(x) = \prod_{i=1}^{n} (x - x_{i,n}).$$

Nous étudions la déviation de ces polynomes dans des intervalles $I \subset \langle -1, +1 \rangle$ (symétriques par rapport au point O) dépendants de n. Pour un nombre $\varepsilon > 0$ y a-t-il donc un $n = n(\varepsilon)$ et un intervalle $I = I(n, \varepsilon) \subset \langle -1, +1 \rangle$ tels qu'on a $|L_n[f; x] - f(x)| < \varepsilon$, $x \in I(n, \varepsilon)$?

Une réponse à cette question est donnée par la

PROPOSITION. — *Pour les polynomes fondamentaux de Lagrange* $l_{k,n}(x)$ *aux nœuds équidistants dans* $\langle -1, +1 \rangle$ *on a pour tous les* x *avec* $|x| \leq rn^{-1/2}$ (r, *nombre positif donné quelconque*)

$$\lambda_n(x) = \sum_{k=1}^{n} |l_{k,n}(x)| \leq A(r) + B(r)\log n,$$

où $A(r)$, $B(r)$ *sont indépendants de* n.

De cette proposition on déduit le

THÉORÈME 1. — *Si* $f(x)$ *admet une dérivée d'ordre* K ($K \geq 0$) *avec* $f^{(K)}(x) \in \mathrm{Lip}\,\alpha$ ($0 < \alpha \leq 1$) (*c'est-à-dire* $|f^{(K)}(y) - f^{(K)}(x)| \leq M|y-x|^{\alpha}$) *on a pour tous les* $n > n_0(r)$ *et pour tous les* x *avec* $|x| \leq rn^{-1/2}$ (r, *nombre positif donné quelconque*)

$$|L_n[f;x] - f(x)| \leq \frac{MK_k}{n^{k+\alpha}}(1 + A(r) + B(r)\log n),$$

où M, K_k *sont indépendants de* n.

Au lieu de l'exemple indiqué de Bernstein on peut démontrer la divergence pour des fonctions dont la dérivée d'ordre $k-1$ est continue et la dérivée d'ordre k a un saut au point O :

THÉORÈME 2. — *Soit* $L_n[f_k; x]$ *le polynome d'interpolation de Lagrange de la fonction* $f_k(x) = |x|x^{k-1}$ (k *entier positif*) *aux* n *nœuds équidistants dans* $\langle -1, +1 \rangle$. *Si dans* $\langle -1, +1 \rangle$ *le nombre des nœuds croît, le procédé d'interpolation diverge à l'exception des points* -1, $+1$ *pour tous les* x *avec* $|x| \geq n^{-\beta}$ ($0 < \beta < 1/2$).

Des résultats analogues valent pour les polynomes d'Hermite $H_n[f; x]$ aux nœuds équidistants $x_{k,n}$ dans $\langle -1, +1 \rangle$ avec

$$H_n[f; x_{k,n}] = f(x_{k,n}); \qquad H'_n[f; x_{k,n}] = f'(x_{k,n}),$$

$$H_n[f; x] = \sum_{k=1}^{n} a_{k,n}(x) f(x_{k,n}) + \sum_{k=1}^{n} b_{k,n}(x) f''(x_{k,n}),$$

$$a_{k,n}(x) = \left(1 - \frac{F''_n(x_{k,n})}{F'_n(x_{k,n})}(x - x_{k,n})\right) l^2_{k,n}(x); \qquad b_{k,n}(x) = (x - x_{k,n})\, l^2_{k,n}(x).$$

PROPOSITION. — *Pour les polynomes fondamentaux d'interpolation d'Hermite* $a_{k,n}(x)$ *et* $b_{k,n}(x)$ *aux nœuds équidistants dans* $\langle -1, +1 \rangle$ *on a pour tous les* x *avec* $|x| \leq rn^{-1/2}$ (r, *nombre positif donné quelconque*)

$$\lambda_n^{(1)}(x) = \sum_{k=1}^{n} |a_{k,n}(x)| \leq A(r),$$

$$\lambda_n^{(2)}(x) = \sum_{k=1}^{n} |b_{k,n}(x)| \leq B(r)\, n^{-\frac{1}{2}},$$

où $A(r)$, $B(r)$ sont indépendants de n.

THÉORÈME 3. — *Si $f(x)$ admet une dérivée d'ordre $k (k \geq 1)$ avec $f^{(k)}(x) \in \text{Lip}\,\alpha\,(0 < \alpha \leq 1)$ on a, pour tous les x avec $|x| \leq rn^{-1/2}$ (r, nombre positif donné quelconque),*

$$|H_n[f; x] - f(x)| = O(n^{-k-\alpha}).$$

La comparaison des théorèmes 1 et 3 montre que pour $|x| \leq rn^{-1/2}$, $f^{(k)}(x) \in \text{Lip}\,\alpha$, $0 < \alpha \leq 1$, $k \geq 1$ la formule d'Hermite $H_n[f; x]$ est meilleure que celle de Lagrange $L_n[f; x]$ à cause de l'absence du facteur $\log n$.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(¹) C. RUNGE, *Z. Math. Phys.*, 46, 1901, p. 224-243; É. BOREL, *Leçons sur les fonctions de variables réelles*, Paris, 1928, p. 74-79; S. BERNSTEIN, *Math. Ann.*, 79, 1918; M. FRÉCHET, *Nouv. Ann. de Math.*, 20, 1920, p. 241-249; W. QUADE, *Z. angew. Math. Mech.*, 35, 1955, p. 144-156.

(²) H. E. SALZER, *J. Science*, 36, 7ᵉ sér., 1945, London; *J. Math. Phys.*, 22, 1943, p. 115.

GÉOMÉTRIE. — *Dérivation torsionnelle et seconde torsion pour une structure presque complexe.* Note de M. A. G. WALKER, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude d'une nouvelle dérivation associée à une structure presque complexe.

1. Dans une suite de travaux récents, Frölicher et Nijenhuis (¹) ont apporté une intéressante contribution à la théorie des invariants différentiels sur une variété; ils ont discuté en particulier les invariants associés à une structure complexe ou presque complexe et donné des méthodes variées pour construire de tels invariants. Il n'apparaît pas que leurs travaux contiennent ce que j'appellerai ici la *dérivation torsionnelle*. Cette dérivation est déterminée par une structure presque complexe, c'est-à-dire par un champ de tenseurs $h = (h^i_j)$ tel que $h^2 = -1$; elle peut être appliquée à un tenseur de type arbitraire T^p_q et donne un tenseur de type T^p_{q+2}; les tenseurs dérivés s'annulent quand le tenseur de torsion H de la structure est identiquement nul.

Ce qui peut rendre cette dérivation intéressante est le fait qu'elle peut être appliquée au tenseur de torsion lui-même (qui est de type H^1_2). On obtient ainsi un tenseur H^1_4 non trivial puisqu'il ne se réduit pas à une combinaison de h et de H, et qui peut être considéré comme un nouvel invariant différentiel pour une structure presque complexe. Nous donnons le nom de *seconde torsion* non à H^1_4 mais à un tenseur du même type obtenu par combinaison de celui-ci avec h et H et analogue à la torsion associée à la dérivation covariante.

La 4-forme vectorielle donnée par $H^1_{[4]}$ et la 3-forme scalaire obtenue par contraction semblent aussi nouvelles; comme H^1_4 elles contiennent les dérivées secondes de h. Il serait intéressant d'étudier le rôle que peuvent jouer ces formes dans la cohomologie d'une structure presque complexe. Il conviendrait

aussi de voir si les formules de définition de ces nouveaux tenseurs peuvent être réécrites de manière à ne pas faire jouer la relation $h^2 = -1$ pour l'établissement du caractère tensoriel. On obtiendrait ainsi une fonction à valeur tensorielle d'un h arbitraire ; H est une telle fonction et Nijenhuis a conjecturé que c'était essentiellement la seule telle fonction.

2. A partir de h (avec $h^2 = -1$) le tenseur de torsion peut être défini par

$$H^i_{jk} = \frac{1}{4}(h^i_p \partial_{[j} h^p_{k]} - h^p_{[j} \partial_{|p|} h^i_{k]}).$$

Le facteur numérique est tel que ce tenseur soit la partie antisymétrique d'une connexion associée naturellement à la structure presque complexe. Si cette torsion n'est pas nulle, à chaque tenseur $T^{i\ldots}_{j\ldots}$ correspond sa *dérivée torsionnelle* $T^{i\ldots}_{j\ldots\|rs}$ définie par

$$T^{i\ldots}_{j\ldots\|rs} = H^p_{rs} \partial_p T^{i\ldots}_{j\ldots} + T^{p\ldots}_{j\ldots} h^i_{prs} + \ldots - T^{i\ldots}_{p\ldots} h^p_{jrs} - \ldots,$$

où les points de suspension indiquent qu'à chaque indice de $T^{i\ldots}_{j\ldots}$ correspond un terme comme dans l'expression de la dérivée covariante et où l'on a posé

$$h^i_{jrs} = -\frac{1}{2} \partial_j H^i_{rs} + \frac{1}{2} h^i_p (h^q_j \partial_q H^p_{rs} - H^q_{rs} \partial_q h^p_j + H^p_{qs} \partial_r h^q_j - H^p_{qr} \partial_s h^q_j).$$

On vérifie aisément soit par un calcul direct soit en introduisant une connexion auxiliaire que $T^{i\ldots}_{j\ldots\|rs}$ est bien un tenseur du type indiqué. La dérivation torsionnelle jouit des propriétés usuelles d'une dérivation relativement à l'addition, au produit et à la contraction des tenseurs. De plus,

$$\delta^i_{j\|rs} = 0, \qquad h^i_{j\|rs} = 0.$$

3. La dérivée torsionnelle du tenseur de torsion H^i_{jk} est un tenseur $H^i_{jk\|rs}$ qui ne dépend que de h et fait intervenir les dérivées premières et secondes de ses composantes. Ce tenseur n'est pas trivial en ce qu'il n'est pas une combinaison de h et de H. Il est antisymétrique en j, k et en r, s et demeure en général non trivial quand on l'antisymétrise complètement pour obtenir le tenseur $H^i_{[jk\|rs]}$ d'une 4-forme vectorielle. Par contraction on obtient les tenseurs $H^i_{jk\|ri}$ et $H^i_{[jk\|r]i}$. D'autres tenseurs ne dépendant que de h peuvent être construits à partir des dérivées torsionnelles d'ordre supérieur.

La dérivée torsionnelle d'un scalaire φ est

$$\varphi_{\|jk} = H^i_{jk} \partial_i \varphi$$

et sa dérivée torsionnelle seconde satisfait à

$$\frac{1}{2}(\varphi_{\|jk\|rs} - \varphi_{\|rs\|jk}) = H^i_{jkrs} \partial_i \varphi,$$

où H^i_{jkrs} ne dépend que de la structure h. Par analogie avec la torsion d'une connexion, nous appelons H^i_{jkrs} la seconde torsion de la structure presque

complexe. On a

$$H^i_{jkrs} = -H^i_{kjrs} = -H^i_{jkrs} = -H^i_{rsjk}.$$

La seconde torsion est une combinaison de h^i_j, H^i_{jk} et $H^i_{jk\|rs}$. Inversement, $H^i_{jk\|rs}$ est une combinaison de h, H et de la seconde torsion.

4. Le tenseur $a = (1/2)(1 + ih)$ (avec $h^2 = -1$) est un projecteur ($a^2 = a$). La structure associée est constituée par deux distributions supplémentaires D, D′ définies par les plans invariants de a et $1 - a$; en substituant $h = i(1 - 2a)$ dans H^i_{jk}, nous obtenons le tenseur de torsion de la structure définie par a; par substitution dans la formule définissant $T^{i\dots}_{j\dots\|rs}$ nous obtenons la dérivation torsionnelle puis $H^i_{jk\|rs}$ et la seconde torsion pour une telle structure. Si D et D′ ne sont pas, toutes deux, intégrables, la torsion n'est pas nulle et il en est en général de même pour la seconde torsion. Si D est intégrable et D′ non, on a $H^i_{pk} a^p_j = 0$; la seconde torsion n'est toujours pas nulle en général, mais $H^i_{[jk\|rs]} = 0$. Pour une structure feuilletée il semble ainsi que la dérivation torsionnelle donne de nouveaux tenseurs, mais non de nouvelles formes scalaires ou vectorielles.

(1) *Proc. Kon. Ned. Ak.*, (3), A, 58, 1955, p. 390-403; 59, 1956, p. 338-359 et 540-564.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la stabilité en probabilité des valeurs extrêmes d'un échantillon.* Note de M. **Jean Geffroy**, transmise par M. Georges Darmois.

1. Une suite infinie de variables aléatoires X_n est stable en probabilité s'il existe une suite certaine (a_n) telle que $X_n - a_n \to 0$ en probabilité (1). Il est commode pour étudier la stabilité d'une suite (X_n) d'utiliser la fonction inverse $F_n^{-1}(x)$ de la fonction de répartition $F_n(x)$ de X_n. Pour éviter toute ambiguïté, nous définirons $F^{-1}(y)$ comme la borne inférieure des valeurs de x telles que $F(x) \geq y$; $F^{-1}(y)$ est toujours définie dans l'intervalle $0 < y < 1$, quelle que soit $F(x)$.

Voici quelques propriétés des fonctions inverses utiles dans l'étude des valeurs extrêmes :

a. $x = F^{-1}(y)$ équivaut à $F(x) \leq y$; $F(x+0) \geq y$. $F(x) < y$ entraîne $x \leq F^{-1}(y)$.

b. $F^{-1}(y)$ est monotone non décroissante et continue à gauche dans]0, 1[.

c. Si Y est répartie uniformément entre 0 et 1, et si l'on pose $X = F^{-1}(Y)$, la fonction de répartition de X est $F(x)$.

2. Indiquons quelques propriétés qui, chacune, caractérisent la stabilité d'une suite (X_n).

a. $F_n^{-1}(b) - F_n^{-1}(a) \to 0$ quand $n \to +\infty$ quelles que soient les deux constantes a et b de]0, 1[.

b. $F_n^{-1}(a) - X_n \to 0$ en probabilité quand $n \to +\infty$ quel que soit le nombre certain a de $]0, 1[$.

c. (a_n) étant une suite certaine telle que $\overline{a}_n < 1$ et $\underline{a}_n > 0$ (plus grande et plus petite limites), $F_n^{-1}(a_n) - X_n \to 0$ en probabilité.

d. La fonction de dispersion de X_n, soit $\omega_n(\alpha)$, tend vers zéro quel que soit $\alpha > 0$; ce qui est équivalent, la fonction de concentration $Q_n(l)$ de X_n tend vers 1 quand $n \to +\infty$ pour tout $l > 0$.

e. La différence $Y_n - Z_n$ de deux variables indépendantes de même loi que X_n tend vers zéro en probabilité quand $n \to \infty$. Cette propriété est une conséquence du théorème suivant, intéressant par lui-même :

Pour que la somme de deux variables indépendantes soit stable, il faut et il suffit que chacune d'elles le soit.

3. La fonction de répartition de la plus grande valeur Y_n d'un échantillon de taille n étant $F_n(x) = [F(x)^n]$, on démontre que $F_n^{-1}(y) = F^{-1}\left(y^{\frac{1}{n}}\right)$ pour tout $y \in]0, 1[$.

Théorème. — *Pour que* (Y_n) *soit stable, il faut et il suffit que*

$$F^{-1}\left(1 - \frac{\alpha}{n}\right) \quad F^{-1}\left(1 - \frac{\beta}{n}\right) \to 0, \qquad \textit{avec}\ \frac{1}{n},$$

quels que soient α *et* β *positifs.*

De même, la plus petite valeur Z_n *est stable, si et seulement si*

$$F^{-1}\left(\frac{\alpha}{n}\right) - F^{-1}\left(\frac{\beta}{n}\right) \to 0, \qquad \textit{avec}\ \frac{1}{n},$$

quels que soient α *et* β *positifs.*

Corollaire. — *Si* $F(x)$ *est absolument continue quand* x *est supérieur à une certaine limite, et si la densité* $f(x)$ *est monotone non croissante, la stabilité de* (Y_n) *est caractérisée par*

$$\lim_{x \to +\infty} \frac{1 - F(x)}{f(x)} = 0.$$

Par exemple, pour les lois exponentielles $f(x) = k e^{-x^a}$, (Y_n) est stable quand $a > 1$ et instable quand $a \leq 1$.

4. Théorème. — *Si* $[1 - F(x + t)]/[1 - F(x)] \to 0$ *avec* $1/x$ *pour une valeur donnée de* t, (Y_n) *est stable.*

Cette condition — suffisante mais non nécessaire — est plus générale que celle du corollaire ci-dessus, car si $[1 - F(x)]/[f(x)] \to 0$ avec $1/x$, il en résulte que $[1 - F(x + t)]/[1 - F(x)] \to 0$ pour tout $t > 0$, tandis que la réciproque n'est pas vraie.

5. Étant donné un échantillon de taille n, représentons par Y_n^p son élément de rang p à partir de la droite et par Z_n^q son élément de rang q à partir de la gauche.

On a donc

$$Y_n^1 = Y_n \qquad \text{et} \qquad Z_n^1 = Z_n.$$

a. Théorème. — *p étant constant, la stabilité de* (Y_n^p) *entraîne celle de* (Y_n^q) *quel que soit l'entier fixe q. De plus,* $Y_n^p - Y_n^q$ *tend alors en probabilité vers zéro.*

b. Théorème. — *S'il existe deux constantes p et q telles que* $Y_n^p - Y_n^q \to 0$ *en probabilité,* (Y_n^k) *est stable pour toute valeur fixe de k.*

Si l'on considère les intervalles extrêmes d'un échantillon, c'est-à-dire $Y_n^1 - Y_n^2$, $Y_n^2 - Y_n^3$, ..., on voit que la stabilité de (Y_n) entraîne la convergence en probabilité vers zéro de ces intervalles, et réciproquement. Nous connaissons donc des conditions nécessaires et suffisantes pour que les intervalles extrêmes se resserrent indéfiniment en probabilité.

(1) *Cf.* Kolmogoroff, *Foundations of Probability.*

STATISTIQUE. — *Sur certaines classes de fonctions admettant une fonction d'autocorrélation continue.* Note (*) de M. **Jean Bass**, présentée par M. Joseph Pérès.

Sans faire appel aux méthodes probabilistes, on construit des familles étendues de fonctions ayant une moyenne temporelle nulle et dont la fonction d'autocorrélation est continue, finie pour $h=0$ et nulle pour $h=\infty$. Ces fonctions fournissent une représentation de nombreux phénomènes naturels (par exemple la turbulence) qui est plus correcte que celle qui résulte des procédés habituels d'analyse harmonique.

1. Divers problèmes physiques, en particulier celui de la turbulence, conduisent à considérer la classe A des fonctions $u(t)$ qui satisfont aux conditions suivantes :

a. $u(t)$ est une fonction complexe, définie pour tout t, nulle pour $t<0$, intégrable;

b. $\lim\limits_{T\to\infty}(1/T)\int_0^T u(t)\,dt=0$;

c. $\gamma(h)=\lim\limits_{T\to\infty}(1/T)\int_0^T u(t+h)\overline{u(t)}\,dt$ est une fonction continue de h; $\gamma(0)$ est fini et non nul; $\lim\limits_{h\to\infty}\gamma(h)=0$.

$\overline{u}$ représente l'imaginaire conjugué de u. $M=\lim\limits_{T\to\infty}(1/T)\int_0^T$ est *l'opérateur de moyenne temporelle.* $\gamma(h)$ est la *fonction* d'*autocorrélation* de $u(t)$.

Ces fonctions ont fait l'objet de travaux de N. Wiener (1) qui en a donné un exemple. Mais cet exemple repose sur des principes statistiques. La fonction de Wiener dépend d'un paramètre ρ. Lorsqu'on choisit ρ au hasard entre zéro et 1, on obtient une fonction de la classe A, sauf si ρ appartient à un ensemble de mesure nulle non spécifié. D'autre part, l'analyse harmonique classique se prête mal à la représentation de telles fonctions. En effet, une fonction $u(t)\in A$ n'est ni la somme d'une série presque périodique

[car dans ce cas $\gamma(\infty)\neq 0$], ni la transformée de Fourier-Stieltjes d'une fonction continue à variation bornée [car dans ce cas $\gamma(0)=0$]. On connaît des fonctions aléatoires qui, sur presque toutes les épreuves, sont de la classe A. Mais l'usage des méthodes probabilistes conduit, pour l'étude de la turbulence, à des difficultés très graves qu'il serait intéressant d'éviter. Le but de cette Note est de donner quelques exemples de fonctions de la classe A admettant une définition analytique simple.

2. Soit $\varphi(t)$ une fonction réelle croissante. Soit B la sous-classe de A constituée par les fonctions $u(t)$ égale à $e^{i\varphi(n)}$ si $n\leq t<n+1$ (n entier non négatif). La classe B n'est pas vide, car elle contient la fonction de Wiener. Il suffit que $\varphi(n)/\pi$ prenne des valeurs entières irrégulièrement distribuées en valeurs paires et impaires. Mais il existe d'autres fonctions de la classe B. On les obtient en prenant pour $\varphi(t)$ un polynome de degré $q\geq 2$ dont le coefficient de t^q soit incommensurable avec π. On le voit facilement à l'aide d'un théorème de H. Weyl [2] d'après lequel, dans les conditions indiquées,

$$\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N}e^{i\varphi(n)}=0.$$

Soit P la classe des polynomes ainsi définis, C celle des fonctions $u(t)$ correspondantes. Les résultats suivants permettent, à partir des fonctions de la classe C, de construire de nombreuses fonctions de la classe A.

1° Si $u(t)\in C$ et si $g(t)$ est presque périodique, $u(t)\,g(t)\in A$.

2° Soient φ_1, φ_2 deux polynomes P, u_1, u_2 les fonctions C associées. Si $\varphi_1(t+h)-\varphi_2(t)$ est un polynome P, toute combinaison linéaire de u_1 et u_2 est de la classe A. Par exemple, la fonction $u(t)$ égale à $\cos n^2$ si $n\leq t<n+1$ est de la classe A.

3° Si $u\in A$, $\gamma(-h)=\overline{\gamma(h)}$. Si $u\in C$,

$$\begin{aligned} \mathrm{M}\,u(t+\lambda)\,\overline{u(t+\mu)} &= 0 \qquad \text{si } |\lambda-\mu|>1,\\ &= 1 \qquad \text{si } |\lambda-\mu|\leq 1.\end{aligned}$$

4° Si $u\in A$, il en est de même de $\sum_{k=0}^{N} a_k\,u(t+\lambda_k)$, λ_k réels, a_k complexes.

5° Soit $g(\lambda)$ une fonction complexe à variation bornée sur $(-\infty,+\infty)$. Si $u(t)\in C$,

$$v(t)=\int_{-\infty}^{\infty}u(t+\lambda)\,dg(\lambda)$$

est de classe A. Si $|s(\lambda)|$ est intégrable de $-\infty$ à $+\infty$, $\int_{-\infty}^{\infty}u(t+\lambda)\,s(\lambda)\,d\lambda$ est une fonction continue de classe A, qui a pour fonction d'autocorrélation

$$\gamma(h)=\int_{-1}^{1}(1-|x|)\,\Gamma(x-h)\,dx,\qquad \text{où}\quad \Gamma(x)=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}s\left(\frac{y+x}{2}\right)s\left(\frac{y-x}{2}\right)dy.$$

3. *Conclusion.* — Les théorèmes ci-dessus ne permettent pas de construire toutes les fonctions A. En particulier, le problème du changement d'échelle pour les fonctions B [fonctions égales à $e^{i\varphi(n)}$ si $ln \leq t < l(n+1)$] n'a pas été abordé. Mais ils fournissent des fonctions $\gamma(h)$ très variées, et montrent que les fonctions de la classe A sont plus maniables qu'on ne l'avait quelquefois pensé.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) *Acta math.*, 55, 1930.

(2) *Math. Ann.*, 77, 1916.

MECANIQUE ANALYTIQUE. — *Intégrale simple donnant le volume de l'espace des phases intérieur à la variété d'énergie constante. Application à la mécanique statistique. Loi de Gibbs.* Note (*) de M. **Pierre Casal**, présentée par M. Joseph Pérès.

(S) est un système conservatif, $q_1, \ldots, q_n$ les paramètres de position, $2T = \Sigma g_{ij}\dot{q}_i\dot{q}_j$ la force vive, p_i les moments de Poisson, $U(q_1, \ldots, q_n)$ le potentiel (nous supposons qu'il a un minimum nul). La phase est un point P d'un espace Φ dont les coordonnées sont les q_i et p_i.

On sait qu'à la base des mécaniques statistique et ondulatoire se trouve la considération du volume $\Phi(E)$ de Φ pour lequel l'énergie totale $H(q,p)$ ou fonction de Hamilton est inférieure à une valeur donnée E.

Nous indiquons une construction géométrique de P d'où nous déduisons une expression de $\Phi(E)$ qui peut être très utile.

1. *Construction de la phase* P. — On sait que la configuration de (S) peut être identifiée avec un point M d'un espace de configuration (C), espace de Riemann à n dimensions plongé dans un espace euclidien E_N à N dimensions.

La vitesse $\overline{V}$ de M est un vecteur de l'espace tangent R(M) en M à (C). On a $\overline{V}^2 = 2T$.

Plongeons E_N dans un espace euclidien E_{N+n} à $N+n$ dimensions et choisissons arbitrairement un sous-espace E_n complémentaire de E_N dans E_{N+n}. Par chaque point M de (C) menons un espace vectoriel R'(M) parallèle à E_n. La réunion des R' forme l'espace des phases Φ, variété hypercylindrique à $2n$ dimensions dont la base est (C) et les hypergénératrices R'. [Φ est effectivement un cylindre si $n=1$ et (C) une courbe plane.]

Choisissons ensuite arbitrairement en chaque M une rotation A(M) de centre M (transformation isométrique de E_{N+n} conservant M, qu'on supposera différentiable) transformant R en R'. Le vecteur MP de R', transformé par A de vecteur $\overline{V}$, définit le point P de Φ, phase de (S) :

$$P = M + A\overline{V}. \qquad (1)$$

2. *Paramétrage de* Φ. — (C) est paramétré par les q_i. On a, en posant

(2) $$\bar{e}_i = \frac{\partial M}{\partial q_i}, \qquad \bar{V} = \Sigma\, \bar{e}_i \dot{q}_i \qquad \text{et} \qquad \text{vol}(\bar{e}_i) = \pm\sqrt{\det(g_{ij})}.$$

Les vecteurs $\bar{\varepsilon}_i$ formant la base supplémentaire des $\bar{e}_i$ dans R, on a aussi

(3) $$\bar{V} = \Sigma\, \bar{\varepsilon}_i p_i \qquad \text{et} \qquad \text{vol}(\bar{e}_i).\text{vol}(\bar{\varepsilon}_i) = 1.$$

De (1) et (3) on tire

(4) $$P = M + \Sigma\, \bar{b}_j p_j, \qquad \text{avec} \quad \bar{b}_j = A\, \bar{\varepsilon}_j, \qquad \text{soit} \quad P = F(q, p)$$

et Φ se trouve ainsi paramétré par les q et les p.

En différentiant (4) et en notant que M et $\bar{b}_j$ ne dépendent que des q, on a $dP = \Sigma\, \bar{a}_i\, dq_i + \Sigma\, \bar{b}_j\, dp_1$ (avec $\bar{a}_i = \bar{e}_i + \bar{c}_i$, les $\bar{c}$ étant des vecteurs de R′ donc combinaisons linéaires des $\bar{b}$) définissant les vecteurs $\bar{a}_i$ et $\bar{b}_j$ formant la base de l'espace tangent en P à Φ.

3. *Différentielle du volume dans* Φ. — Si dans l'espace vectoriel tangent en P à Φ nous considérons n vecteurs $\bar{v}_i$ parallèles à R et n vecteurs $\bar{w}_j$ de R′, le volume construit sur ces $2n$ vecteurs, soit $\text{Vol}(\bar{v}_i, \bar{w}_j)$, sera par définition le produit des volumes respectifs dans R et R′ : $\text{Vol}(\bar{v}_i, \bar{w}_j) = \text{vol}(\bar{v}_i).\text{vol}(\bar{w}_j)$.

Cette définition rend ce volume indépendant des arbitraires introduits dans la construction de P [choix de E_n et des A(M)]. Alors

$$\text{Vol}(\bar{a}_i, \bar{b}_j) = \text{Vol}(\bar{e}_i, \bar{b}_j) = \text{vol}(\bar{e}_i).\text{vol}(\bar{\varepsilon}_j) = 1$$

par suite la différentielle de volume dans Φ est

$$d\Phi = dq_1\, dq_2 \ldots dq_n\, dp_1\, dp_2 \ldots dp_n.$$

4. *Volume de l'espace des phases.* — Soit $\Phi(E)$ le volume occupé par les points P pour lesquels $T + U < E$. Comme $2T = \bar{V}^2 = \overline{MP}^2$, les points de ce volume contenus dans R′(M) sont intérieurs à la sphère de centre M et de rayon $r = \sqrt{2[E - U(M)]}$ et de volume $k_n[E - U(M)]^{n/2}$, avec $k_n = (4\pi)^{n/2}/\Gamma(n/2 + 1)$. On a donc

(5) $$\Phi(E) = \underbrace{\int \cdots \int_{H<E}}_{2n} dq_1 \ldots dp_n = k_n \underbrace{\int \cdots \int_{U<E}}_{n} [E - U]^{\frac{n}{2}}\, dC$$

$$= k_n \underbrace{\int \cdots \int_{U<E}}_{n} [E - U]^{\frac{n}{2}} \sqrt{\det(g_{ij})}\, dq_1 \ldots dq_n$$

et, en posant $f(x)$ le volume de la portion de (C) où $U(M) < x$,

(6) $$\boxed{\Phi(E) = k_n \int_0^E [E - x]^{\frac{n}{2}}\, df(x).}$$

5. *Application : Loi de Gibbs.* — Nous renvoyons par exemple au livre de M. F. Perrin (*Mécanique statistique quantique*, p. 25). Il s'agit de montrer que si $n \to \infty$ (avec $E_0 = ne_0$) la fonction $F(E) = [\Phi'(E_0 - E)]/[\Phi'(E_0)]$ tend vers $e^{-\theta E}$, si $\theta = \lim[\Phi'(E_0)]/[\Phi(E_0)]$. Cela revient à montrer que

$$-\frac{F'(E)}{F(E)} = \frac{\Phi''(E_0 - E)}{\Phi'(E_0 - E)} \to 0.$$

Soit, en dérivant [6] et en notant que f peut dépendre de n, que les rapports

$$0 = \frac{n}{2}\,\frac{\int_0^{E_0}[E_0 - x]^{\frac{n}{2}-1}\,df_n(x)}{\int_0^{E_0}[E_0 - x]^{\frac{n}{2}}\,df_n(x)} \quad \text{et} \quad -\frac{F'(E)}{F(E)} = \left(\frac{n}{2} - 1\right)\frac{\int_0^{E_0-E}[E_0 - E - x]^{\frac{n}{2}-2}\,df_n(x)}{\int_0^{E_0-E}[E_0 - E - x]^{\frac{n}{2}-1}\,df_n(x)}$$

convergent vers la même limite.

On voit que cette propriété a lieu dans des cas très généraux puisque les secondes intégrales s'obtiennent en remplaçant E_0 et les exposants de $E - x$ par des infiniment grands équivalents. Elle a lieu évidemment si f est indépendant de n ou est de la forme $A(n).g(x)$.

Les démonstrations qui ont été données de la loi de Gibbs s'appuient sur l'hypothèse que $\int_0^\infty e^{-ax}\,df_n(x)$ est convergente pour tout a et pour n fini. On voit que ce n'est ni nécessaire [la loi est vraie pour $f(x) = e^{\lambda x}$, on trouve $\theta = \lambda$] ni suffisant [si $f(x) = x^{\varphi(n)}$, il faut encore que $\varphi(n)/n$ ait une limite K, alors $\theta = (1 + 2K)/2e_0$].

Disons enfin que la construction de P que nous avons donnée conduit à une interprétation géométrique commode des équations de Hamilton, du théorème de Liouville et de l'équipartition de l'énergie cinétique.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude statistique des profondeurs d'éclipses d'étoiles du type* W UMa. Note (*) de M. **Jean-Louis Rigal**, présentée par M. André Danjon.

La profondeur moyenne des éclipses ne varie pas sensiblement avec la période, contrairement à ce que l'on pourrait attendre d'étoiles conformes aux modèles « classiques ». Ce phénomène suggère l'existence en L_1 d'une zone très lumineuse, dont la masse ne doit pas décroître fortement avec la séparation.

Nous avons calculé, par la méthode de Russell-Kopal et en utilisant les nomogrammes de Princeton, la profondeur $A_w(i, r)$ des éclipses d'étoiles du type *W UMa* pour lesquelles nous avons fait les hypothèses suivantes :

1° Les propriétés de ces étoiles ne diffèrent pas significativement de celles des étoiles *dGO* (1). Ce résultat, confirmé par l'étude statistique des couples les plus étudiés, conduit au tableau suivant :

P (j).	$\mu_\odot$ (a).	Sp.	$\frac{C}{\varepsilon}$ (b).	M.	k (c).	$a_\odot$ (d).	$R_\odot$.	r.	e (e).
0,3.....	1,76	*dGO*	3,43	5,0	0,9	1,29	0,55	0,426	0,0
0,5.....	1,70	*dGO*	3,43	5,0	0,9	1,79	0,55	0,307	0,0
0,7.....	1,64	*dGO*	3,43	5,0	0,9	2,21	0,55	0,248	0,0

(a) Les notations sont celles adoptées par l'Union Astronomique Internationale.

(b) C/ε ne dépend que du type spectral. La valeur indiquée est celle donnée par Russell pour les *dGO*.

(c) Les modèles ne dépendent de k que d'une manière insensible.

(d) Valeur déduite de la seconde loi de Képler.

(e) L'excentricité de l'orbite est négligeable pour des couples aussi serrés dont la courbe de lumière est symétrique.

2° $L_1 = 0{,}6$; $L_2 = 0{,}4$; $\alpha = m_1/m_2 = 1$.

De fait, ces quantités n'interviennent que par l'intermédiaire de ε donné par les formules

$$\varepsilon_1 = \frac{3}{2}\frac{r_1^3}{\alpha}, \qquad \varepsilon_2 = \frac{3}{2} r_2^3 \alpha, \qquad \varepsilon = \varepsilon_1 L_1 + \varepsilon_2 L_2.$$

ε(1) ne diffère de ε(2) que de 1 %, ε(α) ayant un minimum pour $\alpha = 1{,}42$.

Dans ces conditions, une grosse erreur dans l'évaluation de α, si mal connu, n'influe pas sensiblement sur les modèles calculés.

3° $x_1 = x_2 = 0{,}8$. Cette valeur de la constante de l'assombrissement centre-bord correspond au type *dGO*; chaque fois que ce coefficient a pu être déterminé à partir de quelques courbes de lumière bien connues, la valeur estimée est voisine de 0,8.

4° Nous avons tenu compte de l'effet de réflexion à l'aide de la formule de Russell

$$C' = C + 0{,}15(L_1 r_1^2 + L_2 r_2^2).$$

Ceci admis, la profondeur de l'éclipse ne dépend que de i et de r; la fonction $A_w(i, r)$ a été tabulée (*fig.* 1) et il est facile de calculer la profondeur $\overline{A}_w$ moyenne des éclipses en supposant les inclinaisons réparties en cos $i di$ et en éliminant les éclipses pour lesquelles $A < 0{,}4$ magnitude.

La figure 2 montre la variation de $\overline{A}_w$ en fonction de r (les croix indiquent les valeurs observées et les chiffres portés à leur droite le nombre de couples considérés).

L'accord est excellent pour les couples en contact serré, mais l'écart entre les valeurs calculées et observées croît vite avec la période, atteignant jusqu'à 20 % de la lumière émise par le couple.

Les étoiles « groupées » (2), même celles dont la période est longue, sont caractérisées par de grandes profondeurs d'éclipses comparables à celles des *W UMa* « ordinaires » de période 0,3 jour.

Ceci suggère fortement que les modèles W_R ne sont pas conformes à la réalité.

L'existence d'un troisième corps, suggérée par certaines études, ou d'une enveloppe lumineuse, diminuerait la profondeur des éclipses au lieu de l'augmenter.

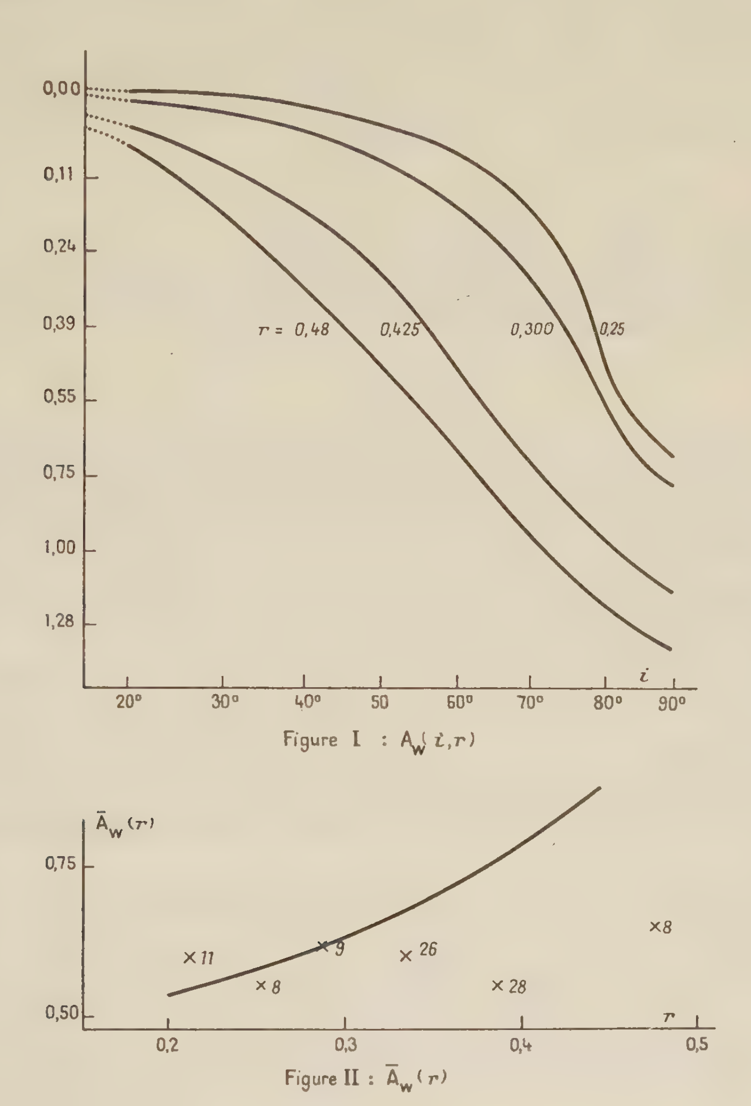


Figure I : $A_W(i, r)$

Figure II : $\bar{A}_W(r)$

Les modèles sont très sensibles à la valeur de l'ellipticité photométrique C. Les valeurs admises pour ε étant certainement correctes, C ne pourrait différer de sa valeur théorique que si C/ε, fonction de y (constante de l'assombrissement gravitationnel), croissait très fortement avec la période, ce qui est peu probable.

La variation des autres facteurs est trop négligeable pour donner lieu à un tel désaccord.

Par contre, le phénomène est qualitativement expliqué en admettant entre les composantes l'existence d'une zone très lumineuse, avec une densité suffisante pour que les raies d'émission n'apparaissent pas. Un calcul très grossier montre que la masse de la région en question ne doit pas décroître fortement avec la séparation des deux composantes.

On trouve que la luminosité relative de cette région devrait valoir approximativement 10 % ($P = 0,3$; $s = 0,1$); 17 % ($P = 0,5$; $s = 0,3$); 25 % ($P = 0,7$; $s = 0,41$); s, séparation des deux étoiles [3].

(*) Séance du 30 septembre 1957.

[1] J. L. Rigal, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 50.

[2] E. Schatzman et J. L. Rigal, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2392.

[3] J. L. Rigal, *Les étoiles doubles serrées : cas des* W. Ursæ Majoris (séminaire de l'Institut d'Astrophysique, Paris, 25 mars 1955).

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur des systèmes dynamiques à hérédité non linéaire et à mémoire totale.* Note (*) de M. **Théodore Vogel**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les systèmes dynamiques « héréditaires » de Vito Volterra sont régis par une équation intégrodifférentielle dont le type général est

$$\text{(A)} \qquad \frac{dP(t)}{dt} + f[P(t)] + \int_{t_0}^{t} dg[P(t'); t; t'] = 0.$$

P est un point de R^n, t un paramètre réel compris entre $-\infty$ et $+\infty$; l'intégrale est prise au sens de Stieltjes. La classe de systèmes étudiée par Volterra satisfait aux hypothèses suivantes :

a. invariabilité de la loi héréditaire : dg ne dépend que de la différence $t - t'$;

b. séparabilité de l'action héréditaire : dg est de la forme $dh(P)\, dk(t' - t)$;

c. dissipation de l'action héréditaire : dk est de la forme $K(t' - t)\,(t' - t)$, où K est une fonction monotone décroissante. Nous exprimerons cette hypothèse d'une façon différente, en disant que le système possède une mémoire amortie ;

d. linéarité de l'action héréditaire : dh est de la forme simple dP. Moyennant ces hypothèses, on démontre notamment [1] que les systèmes en question ne peuvent admettre de solutions périodiques.

Nous nous proposons de rejeter les hypothèses c et d, et de les remplacer par les suivantes :

c'. Le système possède une mémoire totale : $dk = dt'$.

d'. L'hérédité est non linéaire : dh est quelconque. L'hypothèse d' est essentielle : car de nombreux systèmes physiques présentent un vieillissement ou une hystérésis qui dépendent de termes énergétiques se rapportant à son passé,

c'est-à-dire dans les cas les plus simples, de formes quadratiques des coordonnées. L'hypothèse c' ne fait que particulariser c, et représente une approximation acceptable pour les systèmes qui vieillissent lentement.

Reprenons alors le problème-type traité par Volterra, celui de l'oscillateur à un seul degré de liberté, où conduit l'étude des petits mouvements par les équations de Lagrange : en supposant une répartition continue de l'action héréditaire, l'équation intégro-différentielle (A) deviendra, avec nos hypothèses,

$$\text{(B)} \qquad \ddot{x} + x + \int_0^t f(x, \dot{x})\, dt' = 0.$$

Si l'on pose $\dot{x} = y$, $\dot{y} = -z$, il vient $\dot{z} = y + f(x, y) = F(x, y)$, de sorte qu'on a affaire au système dynamique non héréditaire dans R^3

$$\text{(C)} \qquad \frac{dx}{y} = \frac{dy}{-z} = \frac{dz}{F(x, y)} = dt.$$

L'hérédité du type considéré n'introduit donc d'autres complications que celles qui résultent, pour un système dynamique classique, de l'augmentation du nombre de dimensions. Ce résultat s'étend à une équation (A) quelconque, moyennant les hypothèses a, b, c', d' : le système héréditaire dans R^n est représenté par un système non héréditaire dans R^{2n}, dans le cas le plus général.

Revenant à l'exemple (C), on voit que les points singuliers sont les intersections de la courbe « de base » $f(x, y) = 0$ du plan xOy avec l'axe des x; la discussion de l'équation en S montre que ce sont des *cols-nœuds* si $F_{,y}$ est négatif, des *cols-foyers* dans le cas contraire; la surface séparatrice sur laquelle le point singulier joue le rôle de nœud ou de foyer est $u(x, y, z) = 0$, solution de

$$y u_{,x} - z u_{,y} + F(x, y) u_{,z} = 0 \quad (^2).$$

Supposons que (C) admette une solution de période T, soit $x = X(t)$, $y = Y(t)$, $z = Z(t)$: en remplaçant x par $X(t)$ dans les (C), on obtient les équations d'un système non autonome du plan yOz; la solution périodique $Y(t)$, $Z(t)$ de ce dernier correspond à une courbe fermée du plan, infiniment voisine de la trajectoire cyclique du système associé [3]

$$\text{(D)} \qquad \frac{dy}{-z} = \frac{dz}{\dfrac{1}{T}\displaystyle\int_0^T F[X(t), y]\, dt} = dt;$$

mais celui-ci, dont les points singuliers sont des cols ou des centres, suivant le signe qu'y prend la dérivée par rapport à y de la moyenne temporelle de F, n'a de trajectoires cycliques qu'autour de ses centres : il faudra donc, pour que (C) admette une solution périodique, que (D) ait au moins un centre. Si

l'on suppose F holomorphe, on montre que cette condition est équivalente à la suivante : il doit exister un nombre réel $\overline{X}$ tel que $F(\overline{X}, y)$ ait au moins un zéro réel où $F_{,y}(\overline{X}, y)$ soit positive. Autrement dit, il faut que (C) admette un col-foyer. On démontre aisément que cette condition est suffisante. D'où finalement ce résultat : un système à mémoire totale et à hérédité non linéaire du type considéré peut admettre des solutions périodiques, qui ne seront autres que les cycles limites de la surface séparatrice relative à un col-foyer du système.

Remarquons qu'un système dynamique général dans R^3 peut admettre des trajectoires fermées qui ne soient pas des cycles limites, et au voisinage desquelles les trajectoires s'enroulent sur une espèce d'armille ([4]) : ce comportement ne pourra être celui d'un système représentant un oscillateur héréditaire du type (B).

Les systèmes déferlants que nous avons définis et étudiés antérieurement sont des systèmes héréditaires satisfaisant à toutes les hypothèses a, b, c', d', et qui ne diffèrent de (C) que par le fait que l'action héréditaire y est répartie d'une certaine manière discontinue ([5]); nous avons montré que, contrairement aux oscillateurs continus (non héréditaires), ils pouvaient admettre des solutions périodiques qui ne soient pas des cycles limites, mais qui sont atteintes à partir de n'importe quel état initial en un temps fini. Nous n'avions pu distinguer si ce comportement inhabituel était dû à l'hérédité ou à la discontinuité, puisque c'est par ces deux caractères à la fois que l'oscillateur déferlant diffère de l'oscillateur classique : le résultat de la présente Note permet de trancher la question, et d'attribuer la particularité au caractère *discontinu* de l'hérédité.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

([1]) V. VOLTERRA, *J. Math. pures et appl.*, 7, 1948, p. 249-298. Il convient de rappeler que, dans d'autres publications, V. Volterra a envisagé des cas d'hérédité non linéaire.

([2]) H. POINCARÉ, *J. Math. pures et appl.*, 2, 1886, p. 151-217.

([3]) J. HAAG, *Bull. Sc. math.*, 70, 1946, p. 155-172.

([4]) R. E. GOMORY et F. HAAS, *Ann. Math.*, 62, 1955, p. 152-161.

([5]) TH. VOGEL, *Rend. sem. mat. Padova*, 22, 1953, p. 64-80.

MÉTROLOGIE. — *A propos du dépouillement d'un document expérimental par la clause de régularité.* Note de M. **PIERRE VERNOTTE**, présentée par M. Albert Pérard.

La régularité étant reconnue aux signes des éléments du tableau des différences successives d'ordonnées expérimentales équidistantes corrigées et devant être recherchée par la résolution, pratiquement inextricable, d'un très complexe système d'inégalités linéaires, l'utilisation d'une propriété remarquable du tableau rend le problème abordable.

Pour exploiter un document expérimental, forcément imparfait, constitué

de points discontinus ou donné sous forme d'un document enregistré, — pratiquement le problème est à peu près le même dans les deux cas —, on peut, soit adopter simplement une procédure minimisant l'influence, sur la précision du résultat cherché, de l'imprécision expérimentale, soit corriger les points, en tirant parti d'une propriété certaine des lois expérimentales, à savoir leur nécessaire régularité; dans ce dernier cas, la solution serait parfaite et le document ainsi compensé constituerait la base la plus sûre pour tous les calculs ultérieurs d'exploitation. Tout le reste, quels qu'en soient le mérite et l'utilité, est plus ou moins gravement entaché d'arbitraire.

Les N données expérimentales étant équidistantes, et le phénomène étudié étant, pour fixer les idées, décroissant et tendant vers zéro, la régularité serait reconnue à ceci que les éléments d'une même colonne seraient de même signe, le signe alternant d'une colonne à la suivante. Donc, on apportera aux données brutes y_i des retouches ε_i, d'une ampleur contenue dans les limites $\pm\eta$ fixées *a priori* et telles que le tableau de différenciation successive des quantités, cette fois objectives, $Y_i = y_i + \varepsilon_i$, présente les signes voulus, ce qui se traduit par des inégalités. On sait théoriquement déterminer un domaine dans l'espace à N dimensions, à l'intérieur duquel doivent être situés les ε_i. Ces retouches interviennent dans les formules, avec des coefficients tellement énormes (coefficients binomiaux), dès lors que, N étant assez grand, on peut considérer des différences d'ordre élevé, que les inégalités les déterminent presque sans aucun jeu, en conséquence de quoi, sauf en ce qui concerne les bords de l'intervalle pour lesquels les coefficients binomiaux se trouvent faibles, la courbe expérimentale est complètement déterminée et elle est parfaite.

Malheureusement, la résolution du système, bien qu'élémentaire, comporte des opérations algébriques en nombre tellement élevé qu'elle en devient impensable. A dire vrai, un appareil purement mécanique, susceptible de calculer automatiquement des différences successives et de leur imposer des conditions de signe, résoudrait le problème instantanément. Mais il n'en existe aucun et force est d'aborder autrement le problème.

On remarque, à cet effet, que, les deuxièmes éléments des colonnes du tableau corrigé étant $Y_1, -\Delta_1, +\Delta_2, -\Delta_3, \ldots$, la série à termes positifs

$$Y_1 + \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \ldots,$$

déduite de la série de Newton, est convergente et a pour somme Y_0. Cette propriété, nécessaire en vertu de la cohérence et de la régularité de la suite Y_i, est sans doute suffisante. On va en déduire des égalités, autrement plus exploitables que les inégalités déduites de la définition donnée à la régularité.

La série étant, en effet, d'allure neutre, on peut lui appliquer le procédé de sommation pratique que nous avons indiqué [1] et qui consiste, ayant multiplié par n^2 la somme S_n des n premiers termes, à prendre, de ces produits, les différences secondes qui tendent très vite vers le double de la somme de cette série.

Si la donnée expérimentale est à variation trop rapide, on ralentit en extrayant une racine.

Le procédé est si efficace qu'en commençant au troisième terme de la série, on obtient déjà une valeur très approchée de la somme. On écrira donc que Y_0 est égal à la demi-différence seconde des quantités $9(Y_1+\Delta_1+\Delta_2)$, $16(Y_1+\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3)$, $25(Y_1+\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3+\Delta_4)$. On aura de nouvelles équations en égalant Y_0 à la demi-différence seconde de $16(Y_1+\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3)$, $25(Y_1+\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3+\Delta_4)$, $36(Y_1+\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3+\Delta_4+\Delta_5)$, puis des quantités $25(Y_1+\Delta_1+\ldots+\Delta_4)$, $36(Y_1+\Delta_1+\ldots+\Delta_5)$, $49(Y_1+\Delta_1+\ldots+\Delta_6)$, et ainsi de suite.

On obtient ainsi l'expression de toutes les ordonnées corrigées en fonction de cinq d'entre elles. Le calcul ne dépendant que de différences, on peut même abaisser d'une unité le nombre des inconnues indépendantes. On assurera alors la mise en place de la courbe en écrivant, par exemple, que les erreurs sont nulles en moyenne.

On aurait réalisé aussi une telle limitation, en posant que le phénomène étudié était représentable par un développement de degré fini, ici, 4; mais il ne s'est rien présenté de tel; le développement nécessaire pour la représentation des Y_i serait illimité; c'est l'application de la clause de régularité qui a conduit à la sommation et a rendu possible le calcul des sommes, considérées comme pratiquement rigoureuses, à partir d'un petit nombre de termes. Nous avons, en somme, précisé et normalisé le procédé que nous avions indiqué autrefois [2], consistant à compléter un polynome à peu près représentatif d'une loi expérimentale, par quelques termes de degré plus élevé, choisis à vue pour que les coefficients successifs formassent une suite tendant assez progressivement vers zéro.

Observons bien que le problème restant encore à résoudre est pénible; mais le nombre des retouches à déterminer étant ramené de N à 4 (encore que l'on serre de plus près l'expérience en acceptant 5 retouches), on conçoit qu'il soit devenu abordable.

(1) *Calcul numérique, calcul physique, application à la thermocinétique* (*Publ. Scien. Tech. Min. Air*, série grise, n° 319, p. 204).

(2) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 55.

ÉLECTRICITÉ. — *Une étude de la résistivité de la phase* γ_2 *des alliages* Cu-Al. Note (*) de MM. **Ordan Pečijare** et **Sylvain Janssen**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'étude de la conductivité des alliages de Cu et Al contenant entre 16 et 20 % d'aluminium (phase γ_2) montre que leur résistivité est liée à la température par une relation de la forme $\rho = \rho_0\, e^{a\mathrm{T}}$.

En effet, quand on trace les courbes $\log \rho = f(t)$ pour les alliages de cette phase on constate que les points se placent chaque fois sur deux droites se coupant sous un certain angle (assez faible) au point correspondant à la température de 380° C environ, de sorte qu'il existe pour chaque alliage deux intervalles de température où une relation de la forme $\rho = \rho_0\, e^{a\mathrm{T}}$ est vérifiée (*fig.* 2).

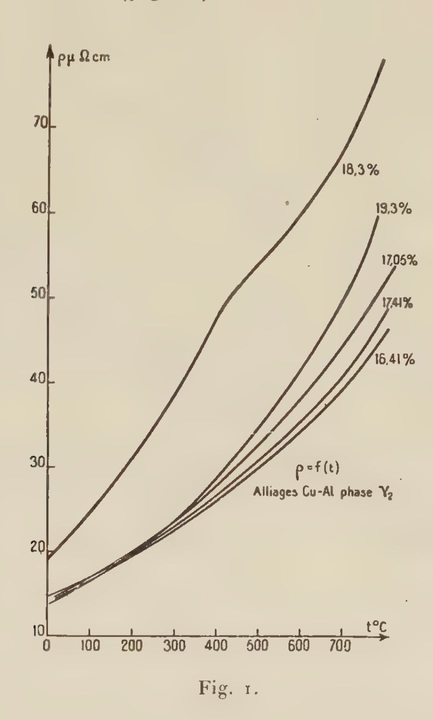


Fig. 1.

Les valeurs de ρ_0 et a sont différentes dans chaque intervalle; leur valeur dépend aussi de la composition de l'alliage.

Les courbes d'échauffement et de refroidissement sont superposables ou très voisines et parallèles. Ni le recuit ni la nature de l'atmosphère contrôlée (hydrogène ou argon) dans laquelle est placé l'échantillon ne semblent avoir une influence sur sa résistivité.

Les courbes correspondant aux alliages 16,41, 17,40, 17,05 et 19,3 % d'aluminium forment un faisceau très régulier (*fig.* 1).

Le point singulier à 380° est absent dans le cas de l'alliage à 19,3 % d'aluminium. La loi $\rho = \rho_0\, e^{a\mathrm{T}}$ est alors vérifiée dans tout l'intervalle (0 à 800°).

Quelques valeurs de a.

% Al.	a 1er intervalle.	a 2e intervalle.	% Al.	a 1er intervalle.	a 2e intervalle.
16,41....	$1,587.10^{-3}$	$1,294.10^{-3}$	18,30....	$2,42.10^{-3}$	$1,08.10^{-3}$
17,05....	1,86 »	1,61 »	19,30....	1,92 »	1,92 »
17,40....	1,63 »	1,38 »			

Pour une raison inexpliquée un autre alliage (18,3 % d'aluminium) a donné une courbe $\rho = f(t)$ assez éloignée des autres. Quand on trace

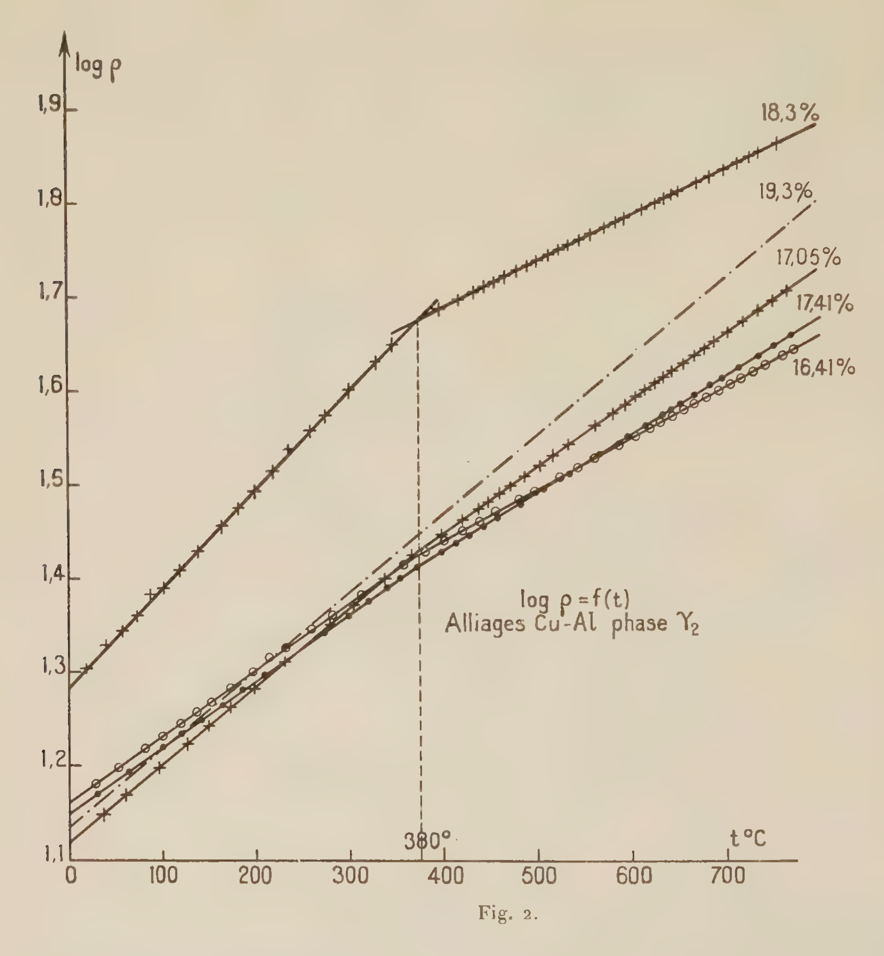


Fig. 2.

la courbe $\log \rho = f(t)$ pour cet alliage on constate que les points (correspondant à 56 mesures) sont parfaitement alignés sur deux droites souscoupant encore au point correspondant à 380° C.

(*) Séance du 17 juillet 1957.

RAYONS X. — *Nouvelle étude des spectres* L *du nickel et du cuivre*. Note (*) de Mlle **Yvette Cauchois** et Mme **Christiane Bonnelle**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude des spectres L du nickel et du cuivre (¹) a été reprise en vue de déterminer la variation, avec l'énergie, de l'intensité des bandes d'émission et de la valeur des coefficients d'absorption au voisinage des discontinuités.

L'étude des spectres L du cuivre et des métaux de transition Ni, Co, Fe,

quoiqu'elle puisse encore être effectuée à l'aide de cristaux, présente des difficultés. Pour l'émission, le rendement de fluorescence très faible a imposé l'excitation directe qui offre, plus que l'excitation secondaire, matière à controverse quant à la nature réelle de la surface émissive. Pour l'absorption, le rayonnement X continu peut encore être utilisé, mais il est peu intense; les écrans absorbants doivent avoir des épaisseurs exceptionnellement petites pour une élaboration mécanique. Ainsi ces spectres n'ont pu, dès l'abord, être l'objet de descriptions complètes ni parfaitement satisfaisantes. Une analyse rapportée par l'une de nous [1] pour Ni et Cu, concernait des résultats bruts lus, suivant les procédés usuels de la spectroscopie photographique, sur des clichés et sur leurs microphotogrammes, enregistrés d'ailleurs à l'aide de deux microphotomètres [2]. Les spectres d'émission, généralement surexposés, avaient été pris en vue de faire apparaître tous les satellites. Les spectres d'absorption avaient, pour la première fois, été obtenus; mais avec des feuilles de métaux battus, manifestement trop épaisses, puisque par exemple la discontinuité L_{II} du nickel n'avait pu être mise en évidence. Nous avons repris cette étude avec le même spectrographe équipé de nombreux cristaux différents de gypse et de divers micas, en vue d'obtenir les distributions des intensités d'émission et des coefficients d'absorption en fonction de la fréquence $\mu(\nu)$. La réponse de l'émulsion photographique a donc été analysée.

Spectres d'absorption. — Des écrans minces (de 100 à 2 000 Å d'épaisseur) ont été préparés par pulvérisation thermique. Un rayonnement continu suffisamment intense était alors excité à des tensions assez basses pour que soit évité tout rayonnement parasite pénétrant, spécialement le rayonnement de fréquence double que le cristal réfléchirait en second ordre sur le spectre de premier ordre des fréquences à l'étude. On observe parfaitement la discontinuité L_{II} du nickel et des structures secondaires pour le cuivre et le nickel.

Notre laboratoire avait montré comment passer de la localisation du point d'inflexion d'une courbe microphotométrique à ce que doit être celle du point d'inflexion sur la courbe $\mu(\nu)$ (position conventionnelle de la discontinuité) sans avoir à la tracer [3], [4].

La correction correspondante est négligeable vis-à-vis du décalage observé [1] entre les discontinuités d'absorption et d'émission L_{III} du nickel; ce décalage n'apparaît pas pour le cuivre. D'après A. Sandström [5], la position d'une discontinuité déterminée sur la courbe microphotométrique ne dépend pas de l'épaisseur de l'écran absorbant. Nos courbes ne sont pas encore corrigées pour l'effet instrumental qui résulte de la largeur du domaine de réflexion sélective du cristal analyseur courbé, aussi bien que des défauts de focalisation, des erreurs de construction du spectro-

graphe, des diffusions parasites ou des caractéristiques du microphotomètre. Mais suivant les points de vue récemment exposés par Parratt [6], l'effet instrumental qui peut entraîner l'atténuation des maxima d'absorption avec des épaisseurs croissantes, n'aurait sur la position de la discontinuité qu'une influence très faible en sens inverse du décalage observé.

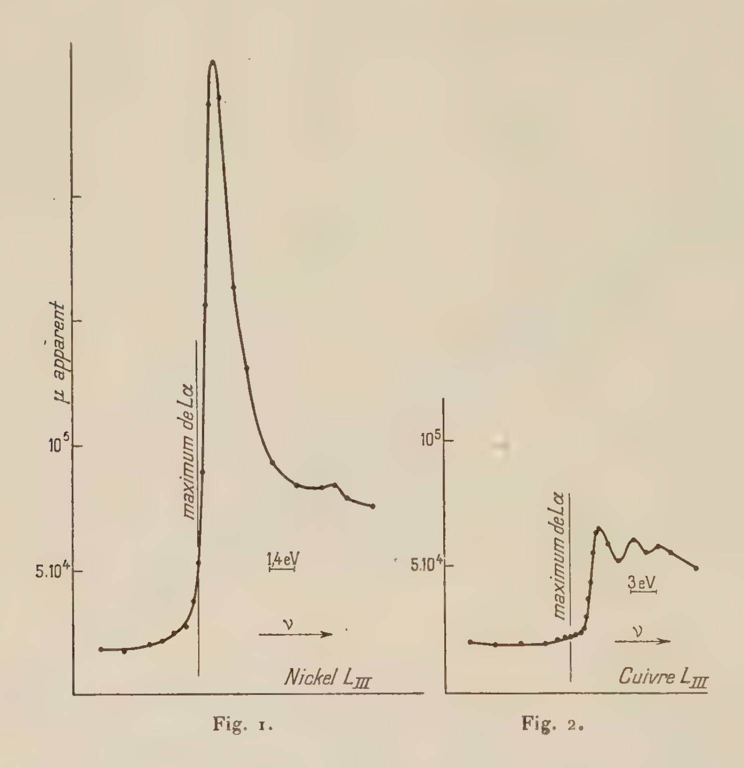


Fig. 1. Fig. 2.

Or, la diminution de l'épaisseur de la couche absorbante de nickel ramène la discontinuité d'absorption pratiquement sur celle d'émission. Le déplacement s'explique par l'existence d'un accroissement rapide du coefficient d'absorption μ observable à partir de fréquences nettement inférieures à la discontinuité proprement dite, largement comprises déjà dans la bande d'émission. La très forte absorption formant sur les clichés des « raies blanches » L_{III} et L_{II} (absentes pour le cuivre) manifeste l'existence des lacunes *d* pour ce métal. Les variations d'épaisseur et de dispersion mettent en évidence la contribution instrumentale sous l'aspect d'une réduction progressive de ce maximum d'absorption. Mlle Y. Héno a bien voulu s'assurer qu'une fonction instrumentale plausible permettrait sans doute d'en rendre compte. Nous avons donc retenu comme les moins entachées d'erreur instrumentale les valeurs de μ correspondant à des spectres obtenus avec gypse et avec des écrans d'environ 300 Å pour le nickel et 1000 Å pour le cuivre (*fig.* 1 et 2). Quelle que soit la forme de la courbe instrumentale d'intensité, sa largeur reste certainement faible puisque les

largeurs brutes des discontinuités, déterminées de la manière habituelle sur nos courbes, sont en bon accord avec les valeurs calculées d'après les spectres K.

Spectres d'émission. — Nous nous sommes attachées à vérifier l'attribution des spectres décrits dans (1) au cuivre métallique (8). Avec des dépôts préparés par évaporation aussi bien qu'avec des échantillons massifs de composition contrôlée spécialement pour leurs teneurs en oxygène et soufre, ayant subi des traitements de surface variés y compris le polissage électrolytique, les conditions d'observation ont été systématiquement modifiées, en particulier la tension d'excitation. Les spectres ont été comparés à ceux des oxydes et sulfures analysés parallèlement; les oxydes se réduisent progressivement à la surface des cristallites. Des contrôles ont été effectués par diffraction électronique. Il est possible cependant d'obtenir, grâce aux temps d'exposition très brefs (inférieurs à une minute), des spectres où le caractère chimique du composé ou du cuivre métallique (et non de sa surface oxydée) se manifeste avec une prédominance satisfaisante. Cette étude confirme, dans l'ensemble, les résultats antérieurs. Les détails de la courbe CuLα sont attribuables au métal. Leur observation nécessite un pouvoir de résolution suffisant. L'allure monotone des courbes publiées par Skinner et al. (8) s'explique par les conditions d'observation défavorables de leur spectrographe pour ce domaine spectral (9). M. le Professeur C. H. Shaw a bien voulu nous communiquer des documents (non publiés) obtenus dans son laboratoire à l'aide d'un spectromètre à deux cristaux et d'un compteur; ils sont en accord avec nos résultats; ils montrent pour les bandes Lα des largeurs à mi-hauteur très voisines de celles que nous mesurons sur poses courtes : 2,2 eV pour le nickel et 3,8 pour le cuivre. Tout ceci semble confirmer que le pouvoir de résolution de notre spectrographe à cristal courbé ne saurait être très inférieur à celui du spectromètre à deux cristaux et que la technique photographique, quoique délicate, peut être appliquée dans ce domaine.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) Y. Cauchois, *Phil. Mag.*, 7e série, 44, 1953, p. 173.

(2) Pour contrôle des mesures, l'un traçant des courbes d'intensité transmise (Kipp, modifié), l'autre de densité (Vassy).

(3) A. Laforgue, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1944.

(4) A. Lemasson, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1949.

(5) *Phil. Mag.*, 7e série, 22, 1936, p. 497.

(6) L. G. Parratt, C. F. Hempstead et E. L. Jossem, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1228.

(7) Mme Lucasson a pris part au début de ces recherches qu'elle a poursuivies indépendamment par une large analyse des spectres d'alliages de cuivre (*Thèse de Doctorat*, à paraître).

(8) H. W. B. Skinner, T. G. Bullen et J. E. Johnsson, *Phil. Mag.*, 7e série, 45, 1954, p. 1070.

(9) De plus, la composition de courbes $L\alpha$ et $L\beta$ d'intensités relatives correctes, espacées comme le doivent être M_{II} et M_{III}, donne une courbe qui ne paraît pas incompatible avec l'émission globale $M_{II,III}$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Amorçage d'une réaction en chaîne dans un récipient par un catalyseur en argent lors de l'oxydation de l'alcool isopropylique.* Note de MM. **Moïse Neiman** et **Eugène Popov**, transmise par M. Frédéric Joliot.

De nombreux faits permettent de supposer que les centres actifs amorçant une réaction en chaîne prennent naissance sur la surface du vase à réaction (1). On a constaté dernièrement par la méthode de A. A. Kovalski (2) que certaines réactions d'oxydation catalytique qui n'ont pas lieu en absence du catalyseur se développent dans le volume du récipient, et le catalyseur ne fait qu'amorcer les centres actifs.

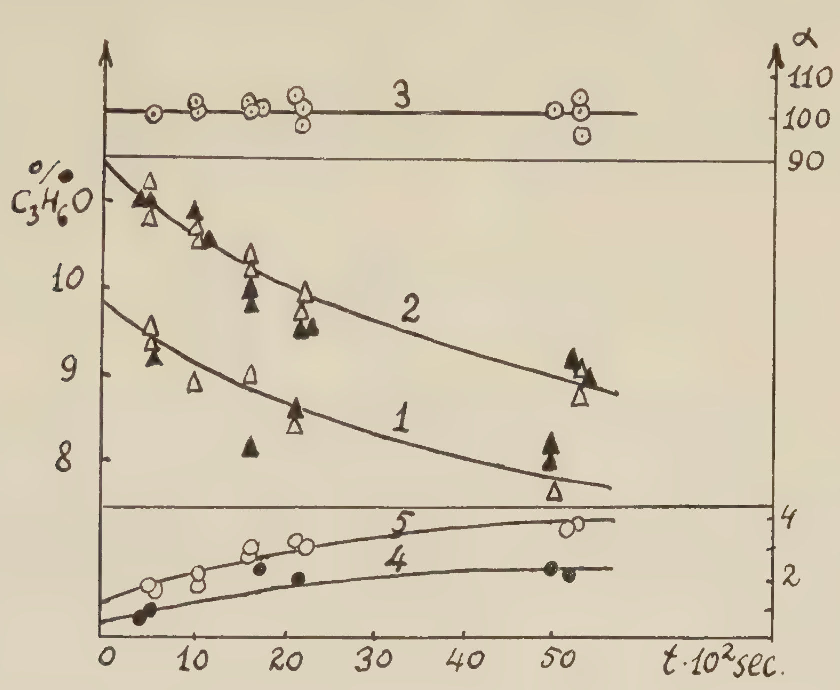
Il y a quelques années l'un de nous a établi (3) que dans un jet la réaction d'oxydation de l'alcool isopropylique sur un catalyseur en argent est accompagnée d'une réaction dans le volume gazeux. Le sens de cette réaction dépend de la température des gaz. Pour une température de 200 à 230° C on observe l'hydrogénation de l'acétone par l'hydrogène formé lors de l'oxydation catalytique.

La modification de la composition des produits dans le tube en aval du catalyseur était également signalée dans les travaux de D. Wladow (4), (5) qui étudiait la décomposition de l'alcool éthylique.

Dans le présent travail nous avons étudié, en utilisant la méthode cinétique isotopique (6), la réaction qui se déroule dans le volume en aval du catalyseur lors de l'oxydation du mélange d'alcool isopropylique avec de l'air passant au-dessous d'une plaquette en argent qui a été portée à une température de 510 à 540° C. L'acétone marquée $CH_3{}^{14}COCH_3$ est ajoutée à ce mélange. Sur la surface du catalyseur l'alcool se transforme partiellement en acétone, le mélange gazeux ayant une température de 200 à 220° C passe par le tube avec une vitesse de 1 m/s environ. Les échantillons des produits étaient prélevés en cinq endroits du tube le long du jet gazeux, à l'aide d'un dispositif spécial. On évaluait dans le condensat les concentrations et les activités spécifiques de l'acétone et de l'alcool isopropylique.

Les résultats des essais sont représentés sur la figure. Les courbes 1 et 2 montrent la diminution, en fonction du temps, de la concentration de l'acétone lors des essais à une température de la plaquette d'argent comprise entre 540 et 510° C et une température du gaz dans le tube de 206 à 217° C. Comme on voit sur la courbe 3, l'activité spécifique de l'acétone en aval du catalyseur ne varie pas en fonction du temps et par conséquent

l'acétone ne se forme pas dans le tube. En même temps l'activité spécifique de l'alcool croît avec l'augmentation de la durée de contact, ce qui peut être constaté sur les courbes 4 et 5 pour des essais à 510 et à 540° C.



Modification de la concentration d'acétone en fonction de la durée de contact : ▲, d'après les données radiochimiques; △, d'après les données analytiques; la courbe 1 pour la température du catalyseur de 510° C, la courbe 2 pour la température du catalyseur de 540° C.

Modification de l'activité spécifique en fonction de la durée de contact : 3, acétone; 4, alcool à la température du catalyseur de 510° C; 5, alcool à la température du catalyseur de 540° C.

Nous avons calculé d'après l'augmentation de l'activité spécifique de l'alcool les quantités d'acétone se transformant en alcool isopropylique. Les données du calcul sont représentées sur les courbes 1 et 2 par des triangles pleins. Elles coïncident d'une façon satisfaisante avec les données obtenues par voie analytique (représentées par des triangles blancs sur les courbes 1 et 2). L'analyse chromatographique a montré que l'hydrogénation de l'acétone dans le tube est accompagnée de diminution de la concentration de l'hydrogène dans les produits de la réaction.

A l'aide des essais spéciaux nous avons constaté que la réaction en aval du catalyseur n'a pas lieu si la température du catalyseur et du tube est près de 220° C. La réaction dans le tube n'a pas lieu non plus si le catalyseur chauffé jusqu'à 510 à 540° C est soumis à un jet de mélange d'alcool, d'acétone et d'azote et si l'on ajoute en aval du catalyseur de l'hydrogène et de l'oxygène.

Par conséquent, les résultats des essais permettent de supposer que la

réaction observée est une réaction gazeuse en chaîne qui est amorcée par les radicaux ou par les produits moléculaires instables, formant ces radicaux lors de la décomposition dans le tube.

Nous supposons que la réaction se déroule suivant le schéma suivant :

$$R^{\cdot} + H_2 \rightarrow RH + H^{\cdot},$$

$$CH_3COCH_3 + H^{\cdot} \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O^{\cdot}}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3,$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O^{\cdot}}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CHOHCH_3 + H^{\cdot}.$$

Les calculs énergétiques montrent que la formation des radicaux libres à la surface du catalyseur est probable lors de réactions oxydantes. Cependant la marche de la réaction à une si grande distance du catalyseur est probablement la conséquence de la formation sur la surface du catalyseur, soit de radicaux d'une grande longévité, soit de produits moléculaires peu stables, lors de la décomposition desquels se forment des radicaux.

(1) N. N. Sémenov, *Réactions en chaîne*, Léningrad, 1934.
(2) A. A. Kovalski et M. L. Bogoïavlenskaïa, *J. Fiz. Khim.*, 20, 1946, p. 1328.
(3) E. I. Popov, Mémoire dans *Catalyse hétérogène dans l'industrie chimique*, Moscou, 1955.
(4) *Z. anorg. allg. Chem.*, 277, 1954, p. 287.
(5) *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 109, 1956, p. 560.
(6) M. B. Neiman, *J. Fiz. Khim.*, 28, 1954, p. 1235.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'impédance en courant basse fréquence d'une cellule électrolytique*. Note (*) de MM. **Claude Chalin** et **Élie Picard**, présentée par M. Eugène Darmois.

De nombreux auteurs ont étudié les variations de l'impédance d'une cellule électrolytique en fonction par exemple de la concentration en sels dissous, de la nature de l'électrolyte ou de la fréquence du courant utilisé lorsque la mesure est effectuée au pont alternatif (1).

Un travail précédent (2) nous a conduit à étudier ce problème en nous intéressant plus particulièrement aux phénomènes aux électrodes, c'est-à-dire à l'étude de la « double couche ».

Le dispositif expérimental est constitué par une cellule électrolytique à électrodes de platine (fil de 1 mm de diamètre et de 15 mm de longueur).

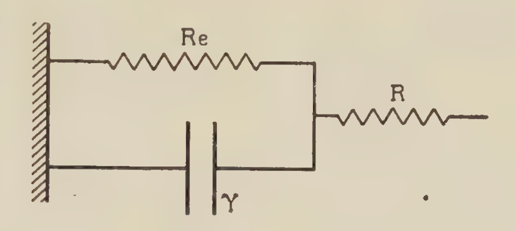
On mesure entre ces électrodes symétriques, à l'aide d'un pont P/Q parallèle, l'impédance du système électrodes-électrolyte.

Nous avons supposé que :

1° la capacité due aux propriétés diélectriques de l'électrolyte est négligeable devant sa conductance;

2° la variation avec ω, pulsation du courant de mesure, de la conductivité de l'électrolyte est négligeable dans le domaine des fréquences utilisées.

Ces hypothèses, légitimées par des expériences préalables conduisent au schéma indiqué figure 1.



R étant la résistance de l'électrolyte obtenue par extrapolation pour $1/\omega = 0$ R_e et γ représentent les phénomènes aux électrodes.

Les expériences faites avec des solutions aqueuses de sels montrent que R_e et γ dépendent de la concentration, de la nature du corps dissous et de la fréquence du courant de mesure.

Nous indiquerons les résultats obtenus dans le cas de quelques sels de valence 1 — 1 [3].

1. *Influence de la concentration.* — Pour chaque sel nous avons étudié trois concentrations différentes : binormale, normale et décinormale. Toutes les solutions peuvent être considérées comme concentrées, les forces interioniques étant intenses dans ces conditions.

L'hydratation croît avec la dilution et devient maximum en solution infiniment étendue. Les volumes ioniques partiels augmentent et en conséquence les rayons aussi, ce qui doit diminuer la capacité si nous écrivons avec Helmholtz :

$$\gamma = \frac{\varepsilon}{4\pi R_i} \quad \text{pour l'unité de surface,}$$

R_i, rayon ionique;
ε, constante diélectrique.

Les valeurs expérimentales sont en accord avec cette idée.

Le tableau donne quelques résultats obtenus à la fréquence 1000.

$\gamma_{(\mu F)}$.	Cl Na.	FK.	Cl K.	Br K.	IK.
2 N	3,53	3,43	3,46	2,79	3,31
N	2,99	3,15	3,16	2,63	3,02
N/10	2,04	2,21	2,87	2,16	1,77

Nous devons toutefois signaler quelques anomalies pour de très basses fréquences dans le cas de ClLi, ClK et FK.

2. *Influence des corps dissous.* — Dans les solutions électrolytiques les ions sont les facteurs les plus importants de la variation de la capacité de la double couche pour une concentration et une fréquence déterminées.

Si les ions sont hydratés on déduit leurs rayons de la mobilité en solution infiniment étendue d'après la formule de Stokes.

S'ils ne le sont pas, leurs rayons ioniques sont leurs rayons cristallins. On trouve [4] :

Ions hydratés.	R_s.	*Ions non hydratés.*	R_c.
Li^+	2,31	K^+	1,33
Na^+	1,76	Cl^-	1,80
F^-	1,65	Br^-	1,96
		I^-	2,20

R_s, rayon de Stokes; R_c, rayon cristallin. Unité : l'Angstrom.

Pour les chlorures, les capacités variant en raison inverse des rayons ioniques doivent se classer, en ordre croissant : ClLi, ClNa et ClK.

En établissant un classement dans les résultats obtenus nous trouvons que, pour 0,1 N et N la suite la plus fréquente est ClLi, ClNa, ClK ce qui est en accord avec celle prévue à partir des rayons des ions. Nous devons signaler toutefois qu'il existe une anomalie pour la solution 2 N pour laquelle on a ClLi, ClK, ClNa.

Quant aux halogénures de potassium, il est difficile de les classer. On peut cependant remarquer que les trois sels ayant deux ions non hydratés se classent normalement pour les solutions 2 N et N, une inversion se produisant entre FK et ClK pour 0,1 N.

Une étude plus approfondie permettrait de préciser ce problème.

Les résultats précédents montre qu'une étude, au point alternatif, de l'impédance d'une cellule électrolytique peut donner des renseignements sur la nature de la double couche et en général sur les processus aux électrodes.

Ils montrent qu'en l'absence d'un courant continu les deux ions d'un sel de valence 1—1 participent à la formation de la couche adsorbée, du moins lorque leurs dimensions, calculées en tenant compte de l'hydratation, sont du même ordre de grandeur.

Nous étudierons dans une communication ultérieure l'influence de la fréquence du courant de mesure sur les résultats obtenus.

(*) Séance du 17 juillet 1957.

(1) *Voir*, par exemple : KRUGER, *Z. Phys. Chem.*, 1903, p. 1; BOWDEN et RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.*, 120 A, 1928, p. 59; FRUMKIN, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 1925, p. 110.

(2) C. CHALIN, *Thèse*, Paris.

(3) E. PICARD, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1957.

(4) E. DARMOIS, *J. Phys. Rad.*, 1941; *J. Chim. Phys.*, 43, 1946, p. 1.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'évaluation rapide du degré de passivité des aciers inoxydables à l'aide d'une méthode potentiométrique à intensité constante.* Note (*) de M. **Philippe Berge**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction électrochimique du film responsable de la passivité des aciers inoxydables ferritiques et austénitiques permet d'apprécier, en quelques minutes, le degré de cette passivité. La méthode a été appliquée à un acier 18/8 ayant subi divers traitements de surface, et elle peut être adaptée à des essais non destructifs sur pièces.

Les opinions diffèrent quant à la nature des modifications superficielles responsables de la passivité des alliages fer-chrome et fer-chrome nickel. Les deux hypothèses proposées : formation de film d'oxydes définis ou de gaz physiquement adsorbés, ne sont d'ailleurs nullement contradictoires, la présence d'oxydes pouvant faciliter l'adsorption gazeuse et les gaz adsorbés étant susceptibles de combler les défauts de continuité de l'oxyde [1].

On sait, d'autre part, que la valeur du potentiel de dissolution, à courant nul, dans le réactif d'attaque, indique si l'alliage est à l'état actif ou à l'état passif. Cependant, seules les variations de ce potentiel au cours du temps permettent d'apprécier le degré de passivité. Cette évolution, qui présente divers aspects, est souvent très lente, de sorte que les essais peuvent s'étendre sur plusieurs semaines [2].

Afin de permettre un contrôle rapide de l'état de passivation, et sans qu'il soit nécessaire de faire d'hypothèse quant à la nature du film passivant, nous avons cherché à adopter la méthode de réduction électrochimique déjà utilisée pour la mesure de l'épaisseur des films d'oxydes sur certains métaux [3].

Si pour un acier immergé dans un réactif acide, et en ne tenant pas compte de l'oxygène dissous, nous représentons les courbes de polarisation cathodique (vers le bas) et anodique (vers le haut) des réductions et oxydations possibles, le potentiel du métal actif se situe en V_1. Lorsque l'acier est passivé l'oxydation ne peut avoir lieu et le potentiel de dissolution est un autre potentiel mixte V_2 situé entre A et B (*fig.* 1). Il est important de noter que la courbe de réduction du film responsable de la passivité doit se trouver, au moins pour les faibles intensités, à droite de la courbe de réduction des ions H^+, car l'on n'observe aucun dégagement gazeux sans dépassivation de la surface.

Le dispositif consiste en une cellule à acide sulfurique de densité 1,4 où la cathode est l'éprouvette passivée et l'anode une électrode de référence à sulfate mercureux, toutes les précautions étant prises pour empêcher la pollution de l'électrolyte, et la température étant maintenue à 18° C. Le circuit électrique comporte une source constante de 100 V, une résis-

tance de $3.10^6\,\Omega$ et un voltmètre électronique. En faisant passer un courant de 30 μA (soit 5.10^{-6} A/cm²) le potentiel de l'éprouvette diminue progressivement, en restant positif, tant que dure la réduction cathodique, puis au bout d'un temps t il chute brusquement à la valeur négative de

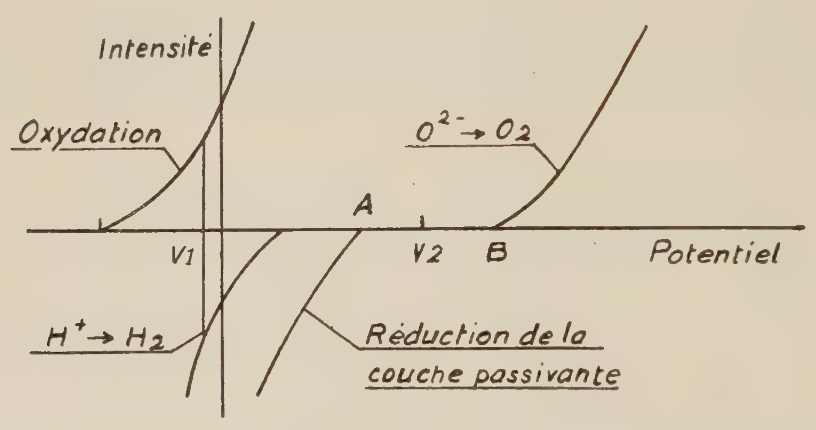


Fig. 1.

l'état actif. Nous avons toujours vérifié que le potentiel de dissolution à courant nul passe bien de la valeur positive à la valeur négative au temps t. Ce dernier caractérise donc bien le degré de protection apporté par le film responsable de la passivité dans le milieu considéré.

La méthode a été appliquée à des échantillons d'un acier 18/8 de superficie 6 cm² ayant subi divers traitements de surface : polissage électrolytique en bain acétoperchlorique ou phosphosulfurique, passivation chimique par immersion dans l'acide sulfurique bouillant suivie d'exposition à l'air, ou au contact du mélange fluonitrique classique ([2]). Les résultats exprimés par les courbes de la figure 2 donnent lieu aux conclusions suivantes :

1° L'acier poli dans l'électrolyte acétoperchlorique est actif, mais devient passif par exposition suffisamment prolongée à l'air, ce qui est en accord avec des observations micrographiques ([4]).

2° La meilleure passivation est apportée par la sensibilisation à SO_4H_2 suivie d'une exposition de quelques heures à l'air, mais l'état de surface microgéométrique résultant est incompatible avec certaines utilisations.

3° Le polissage en milieu phosphosulfurique constitue un bon traitement passivant. Toutefois on constate une certaine dispersion des valeurs de t, la quantité d'électricité nécessaire à la réduction variant entre 6.10^{-3} et 20.10^{-3} Cb. Ce dernier fait, qui prouve d'ailleurs la sensibilité de la méthode, laisse supposer l'intervention de facteurs inhérents au polissage

(température, agitation, ions métalliques en solution, etc.) que nous nous proposons d'examiner séparément.

4° La courbe de réduction de l'acier traité avec le mélange fluonitrique se distingue par deux semi-paliers qui indiqueraient la présence d'oxydes différents.

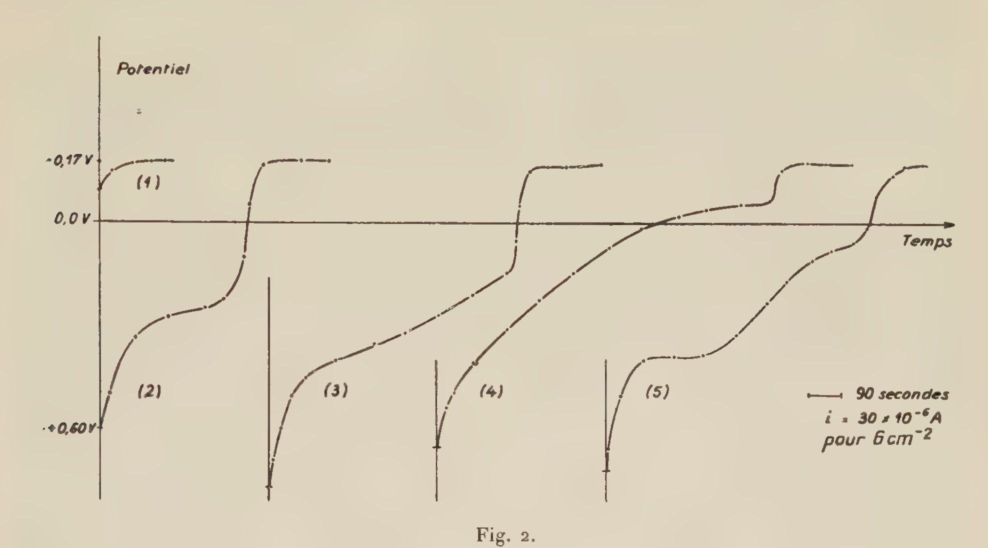


Fig. 2.

(1) Spécimen poli en bain acétoperchlorique et placé immédiatement dans la cellule.
(2) Spécimen poli en bain acétoperchlorique puis exposé 8 jours à l'air humide avant immersion dans la cellule.
(3) Spécimen poli en bain phosphosulfurique et placé immédiatement dans la cellule.
(4) Spécimen sensibilisé à l'acide sulfurique bouillant puis exposé à l'air.
(5) Spécimen passivé par immersion dans la solution fluonitrique.

En résumé, grâce à sa simplicité et à sa rapidité, la méthode proposée convient à des études systématiques de la passivation en fonction de l'état métallurgique de l'alliage et des conditions du traitement. Elle peut aussi contribuer à élucider la nature des modifications superficielles. Enfin elle est applicable à des essais non destructifs sur pièces à l'aide d'une petite cellule portative, la région activée étant ensuite repassivée par la technique du tampon électrolytique [5].

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) H. Hatwell, *Rev. Métallurgie*, 53, 1956, p. 729.
(2) Guitton, *Mét. et Cor.*, avril-mai 1947.
(3) U. R. Evans et H. A. Miley, *Nature*, 139, 1937, p. 283; W. E. Campbell et U. B. Thomas, *Trans. Electrochem. Soc.*, 76, 1939, p. 303.
(4) P. A. Jacquet, *Rev. Nickel*, 20, 1954, p. 1.
(5) P. A. Jacquet, *Journées d'Automne de la Soc. franç. Métallurgie*, Paris, octobre 1957.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination des chaleurs d'activation intervenant dans la déformation à chaud d'une austénite stable et d'un fer doux.* Note (*) de MM. **Ramchandra Tamhankar, Christian Boulanger, André Constant, Jean Plateau, Claude Rossard** et **Charles Crussard**, présentée par M. Albert Portevin.

A partir de résultats d'essais de fluage (entre 550 et 800° C), de torsion (entre 1000 et 1200° C) et de frottement interne (jusqu'au point de fusion), les chaleurs d'activation intervenant dans le mécanisme de la déformation à chaud ont été déterminées pour une austénite à 36 % Ni et 10 % Cr et un fer à 0,003 % C.

Les résultats d'une étude de la déformation à chaud de deux aciers [1], une austénite stable et un fer doux, nous ont permis de déterminer les chaleurs d'activation correspondant à divers modes de sollicitation.

L'*austénite* utilisée est un acier résistant à chaud, contenant 0,03 % de carbone, 36 % de nickel, 10 % de Cr. Le *fer* a été obtenu à partir de fer Armco industriel par décarburation dans l'hydrogène (16 h à 850° C); sa teneur résiduelle en carbone est de 0,003 %.

Les *essais de fluage* ont été effectués entre 550 et 750° C pour le fer et entre 550 et 800° C pour l'acier austénitique. Les chaleurs d'activation ont été obtenues par la méthode décrite par Dorn et ses collaborateurs [2] qui consiste à déterminer, au cours d'un même essai, les vitesses stationnaires de fluage à deux températures voisines. Douze mesures effectuées pour chaque acier dans la zone de température étudiée nous ont fourni les valeurs moyennes de 70 000 cal/mole pour l'acier austénitique et de 94 000 cal/mole pour le fer. Dans les deux cas, la chaleur d'activation décroît quand le diamètre du grain croît, cet effet étant marqué surtout pour le fer.

Pour la torsion, les essais ont été effectués sous argon purifié entre 1000 et 1200° C, la vitesse de rotation allant jusqu'à 1000 t/mn. La figure 1 représente des résultats d'essais relatifs au fer. Au cours d'un essai, le couple croît, passe par un maximum, puis décroît jusqu'à un palier stable qu'il n'atteint cependant qu'après une série d'oscillations amorties. Il semble que ces oscillations, mises en évidence par l'un de nous et P. Blain soient liées à des phénomènes de recristallisation se produisant en cours de déformation. La valeur du couple maximum et le niveau du palier stable sont des fonctions décroissantes de la température et croissantes de la vitesse, qui nous ont permis de déterminer deux valeurs de la chaleur d'activation, égales toutes deux à 65 000 cal/mole. Dans le cas de l'*acier austénitique*, le niveau du couple est plus élevé et la rupture survient souvent avant que le couple n'ait atteint un niveau stable, ce qui ne permet pas de déterminer la chaleur d'activation. Nous avons donc utilisé les variations avec la température et la vitesse d'une part du maximum du couple, d'autre part

de la valeur du couple atteinte pour une déformation donnée située avant le maximum du couple. Ces déterminations nous ont conduits à une même valeur pour la chaleur d'activation, 84 000 cal/mole.

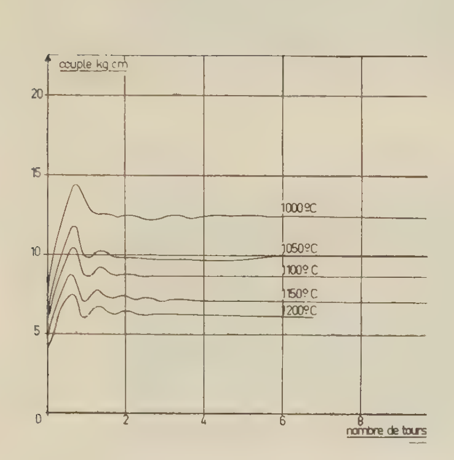


Fig. 1. — Essais de torsion sur le fer. Vitesse de rotation de 1 t/mn.

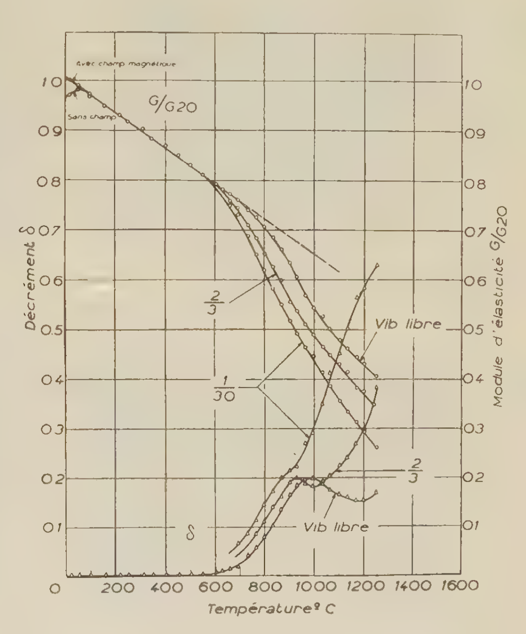


Fig. 2. — Variations du module et du frottement intérieur d'une éprouvette d'acier austénique de grain n° 5. Périodes de vibration indiquées.

Les essais de *frottement interne* ont été effectués au moyen de l'hystérésimètre construit à l'Irsid ([3]) qui permet de déterminer les variations, en fonction de la température et de la période de vibration, du décrément δ et du rapport G/G_{20} du module d'élasticité G à sa valeur à 20° C. La figure 2 donne un exemple des résultats obtenus sur l'acier austénitique.

Pour un métal tel que l'*austénite*, dans lequel la polygonisation est toujours faible, on peut admettre que le module « non relaxé » qu'on obtiendrait pour une fréquence infiniment élevée, décroît linéairement en fonction de la température. Par rapport à cette variation, le microfluage produit une relaxation visqueuse : les courbes supérieures de la figure 2, relatives à différentes périodes de vibration, permettent de calculer la chaleur d'activation correspondante : on trouve ainsi 80 000 cal/mole vers 800° C. Pour des métaux fortement polygonisés, comme le *fer*, on doit s'attendre ([4]) à une forte chute du module à haute température. Sur le fer utilisé, on constate que, pour les éprouvettes à gros grains, cet effet anélastique est indépendant de la fréquence, c'est-à-dire « non activé ». Pour les éprouvettes à grains fins, il s'ajoute à cet effet un effet visqueux, dont on peut

calculer la chaleur d'activation en opérant à diverses fréquences : on trouve ainsi 76 000 cal/mole vers 600° C.

Conclusions. — Pour l'*acier austénitique*, les trois mesures de la chaleur d'activation effectuées sont relatives à la même phase. La chaleur d'autodiffusion vaut environ 68 000 cal/mole dans une austénite non alliée; dans une austénite au Cr-Ni, la chaleur pour la diffusion des lacunes n'est pas connue, mais elle ne doit pas être très différente. On voit que la chaleur d'activation mesurée est plus élevée que la chaleur d'autodiffusion, et d'autant plus que la température est plus élevée, comme on peut s'y attendre à cause de l'importance croissante des phénomènes de recristallisation, qui ont de façon générale une chaleur d'activation supérieure à la chaleur d'autodiffusion.

Pour le *fer*, les mesures effectuées par torsion dans le domaine γ fournissent une valeur de la chaleur d'activation de 65 000 cal/mole, peu différente de la chaleur d'autodiffusion. Dans le domaine α, la chaleur d'autodiffusion est de l'ordre de 60 000 cal/mole et les valeurs de l'énergie d'activation mesurées lui sont supérieures. Ces divergences ont probablement leur origine en partie au moins dans le phénomène « non activé » mis en évidence par les essais de frottement interne sur éprouvette à gros grains. Ce phénomène a pour conséquence une libération de dislocations croissant avec la température, ce qui a pour effet d'augmenter la chaleur d'activation apparente. Cet effet est d'autant plus marqué que la polygonisation est plus poussée, c'est-à-dire que le grain est plus fin [4].

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) R. Tamhankar, G. Pomey, J. Plateau et G. Henry, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1132.

(2) M. J. Lieh Huang, O. D. Sherby et J. E. Dorn, *Trans. A. I. M. E., J. Met.*, 1956, p. 1385.

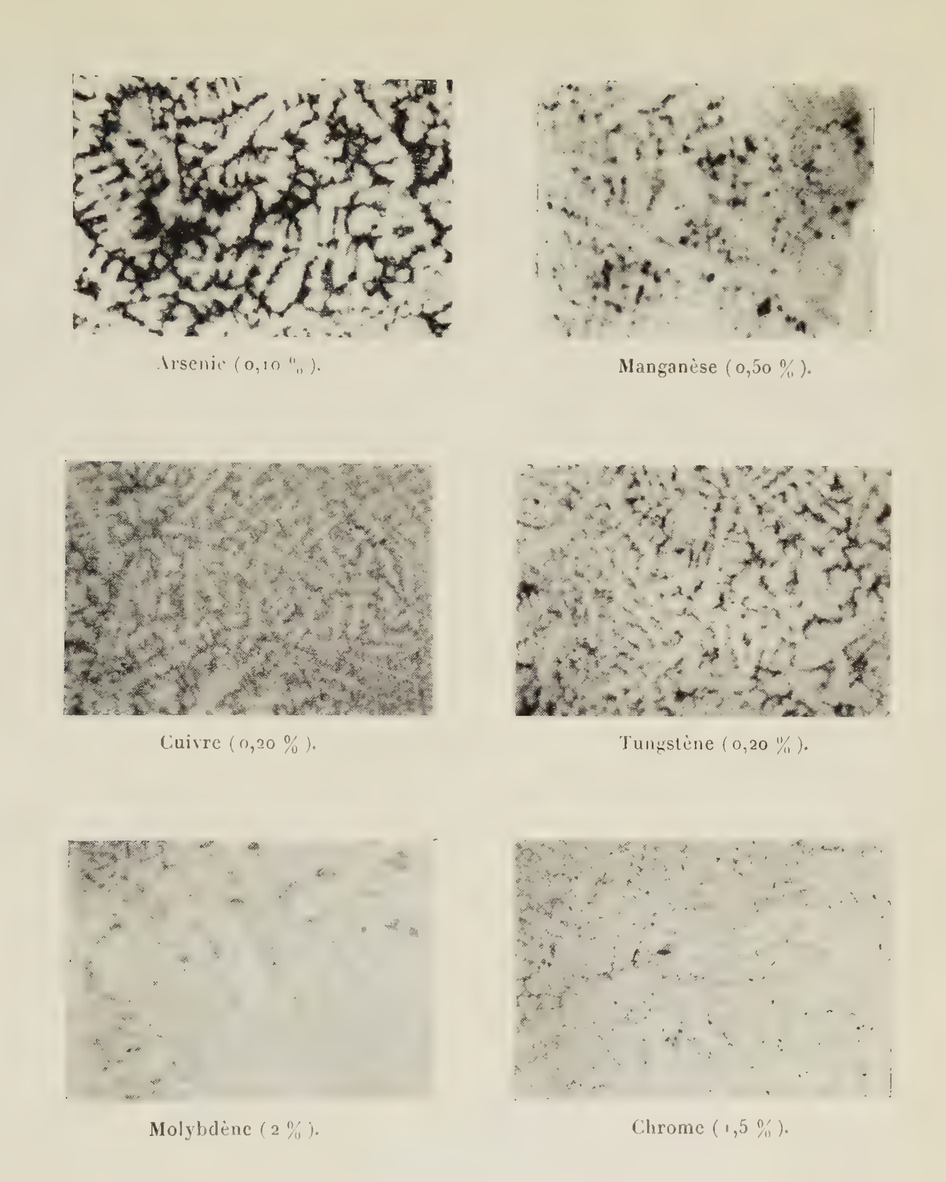
(3) C. Boulanger et C. Crussard, *Rev. Mét.*, 53, 1956, p. 703.

(4) J. Friedel, C. Boulanger et C. Crussard, *Acta Metal.*, 3, n° 4, juillet 1955, p. 380-391.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la ségrégation dendritique de quelques éléments métalliques dans le fer.* Note (*) de MM. **Christian de Beaulieu** et **André Kohn**, présentée par M. Albert Portevin.

On a étudié, par la méthode autoradiographique, la ségrégation de divers éléments métalliques. On a constaté qu'aucun des éléments étudiés ne ségrégeait en l'absence de carbone; l'examen des alliages à environ 0,40 % C a montré que le cobalt ne ségrégeait pratiquement pas, le molybdène très faiblement, le manganèse, le cuivre et le tungstène de façon sensible mais cependant moins intense que l'arsenic.

A la suite des études déjà entreprises à l'Irsid, au moyen de la technique autoradiographique, sur la ségrégation de divers métalloïdes dans les



Arsenic (0,10 %). — Manganèse (0,50 %).

Cuivre (0,20 %). — Tungstène (0,20 %).

Molybdène (2 %). — Chrome (1,5 %).

Autoradiographies représentant la ségrégation dendritique de quelques éléments dans des alliages à environ 0,40 % C. (G × 5.)

aciers [1], [2], [3], nous avons voulu étudier la tendance à la ségrégation de quelques éléments métalliques, et préciser l'influence du carbone sur l'importance de ce phénomène.

Nos essais ont porté sur une série d'alliages préparés au four haute fréquence [4], en refondant sous une atmosphère d'argon du fer électrolytique Orkla relativement pur (la principale impureté était l'oxygène). Les fusions, portant sur environ 1 200 g de fer chacune, étaient effectuées dans des creusets en alumine : le refroidissement du métal liquide était réglé de manière à assurer la solidification dans des conditions comparables à celles qui existent au centre des lingots industriels.

Nous avons préparé ainsi deux séries d'alliages, les uns sans carbone, les autres avec une teneur en carbone d'environ 0,40 %. Les éléments étudiés étaient les suivants : cuivre, tungstène, arsenic (à une teneur d'environ 0,15 %), manganèse, cobalt (à une teneur d'environ 0,5 %), molybdène (à une teneur d'environ 2 %).

Les échantillons prélevés dans ces lingotins furent rectifiés avec soin afin d'obtenir des lamelles d'environ 1 cm^2 de surface et 5/10e de millimètre d'épaisseur; celles-ci furent enrobées dans une résine polymérisable à froid, puis amincies au-dessous de 100 μ au moyen de papiers abrasifs, le polissage étant achevé à l'alumine. Seul, le cobalt avait été introduit sous forme d'addition radioactive; tous les autres éléments avaient été activés en irradiant dans la pile de Châtillon les lamelles ainsi préparées. Les autoradiographies furent effectuées sur des films « Kodaline » ortho développés dans le bain « Kodak D 19 *b* ».

Aucune des autoradiographies n'a permis de mettre en évidence une ségrégation dendritique dans les six alliages sans carbone, ou dans l'alliage au carbone contenant du cobalt; par contre, une ségrégation des cinq autres éléments a été nettement observée dans les alliages contenant du carbone. Le contraste des images autoradiographiques révélant cette ségrégation est variable suivant l'élément considéré; mais en raison des nombreuses variables intervenues au cours de ces essais (énergie du rayonnement β, teneur en carbone, notamment), il n'est pas possible de classer de façon stricte l'aptitude à la ségrégation des six éléments étudiés. On peut cependant dire que le cobalt ne ségrège pratiquement pas, le molybdène faiblement, le manganèse, le cuivre et le tungstène nettement, mais de façon beaucoup moins intense que l'arsenic, repris dans cette étude comme élément de comparaison. Nous avons également observé une légère ségrégation dendritique du chrome dans un lingot à environ 0,30 % C et 1,5 % Cr, préparé à partir de fer Armco.

Ces résultats montrent donc qu'aucun des éléments étudiés, présents en faible quantité dans le fer, n'est susceptible de ségréger en l'absence de carbone. Ils confirment les idées qu'on peut émettre au sujet de la

ségrégation des éléments métalliques dans l'acier, d'après l'examen des diagrammes d'équilibre. En effet, l'écart existant entre le solidus et le liquidus des divers alliages binaires examinés est trop petit pour provoquer la formation d'une liquation appréciable même dans le cas d'un refroidissement relativement lent. Par contre, le carbone augmente considérablement l'intervalle entre le solidus et le liquidus et il entraîne la ségrégation de ces éléments lors de la solidification des alliages ternaires correspondants.

Enfin, il convient de signaler que sur aucun des échantillons présentant une ségrégation nette, celle-ci n'a pu être mise en évidence par une attaque avec un réactif cuivreux, sauf sur l'alliage fer-arsenic où elle a été aisément révélée.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) A. Kohn, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2201.

(2) A. Kohn, *Revue de Métallurgie*, 50, 1953, p. 139-152.

(3) A. Kohn et J. Doumerc, *Revue de Métallurgie*, 52, 1955, p. 249-259.

(4) Ces alliages ont été préparés par M. Olette, ingénieur à l'I. R. S. I. D.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode générale de préparation d'aldéhydes éthyléniques.* Note (*) de M. **Marc Julia** et Mlle **Georgette Tchernoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Des carbinols phénoxy-2 cyclopropaniques ont été préparés. L'action des acides les transforme en aldéhydes α ou β-éthyléniques.

Il est bien connu que les alcools α-éthyléniques donnent des réactions de substitution anormales. C'est la transposition allylique qu'on peut schématiser ci-dessous (I).

(I) —C(X)—C=C— ⇌ —C=C—C(Y)— (X, Y = OH, OAc, Cl)

(II) —C(OH)—C=C—Z → (—C=C—C(Y)—Z) → —C=C—C=O (Z = OR, Cl)

(III) —C(X)—C—C— (cyclopropane) ⇌ —C=C C—Y (C)

(VI) Me$_2$C(OH)—CH—CH$_2$ (CH$_2$) → Me$_2$C=CH· CH$_2$OH (CH$_2$)

(VII) —C(X)—C—C—Z (C) ?→ —C=C C=O (C) (Z = OR, ...)

C$_{16}$H$_{30}$ HO (IV) et C$_{16}$H$_{30}$ OH (V)

On a utilisé (II) cette transposition pour préparer des dérivés carbonylés, aldéhydes et cétones, en mettant, sur le carbone où vient se placer le groupe migrateur, un substituant convenable : chlore [1], [2] ou éthoxy [3].

On a découvert et étudié ces dernières années d'assez nombreux exemples d'une transposition dite homoallylique (III) qui dérive de la transposition allylique par remplacement de la double liaison éthylénique par un noyau cyclopropanique [4]. Un des plus célèbres exemples est le couple cholestérol-*i*-cholestérol (IV-V), un cas plus simple (VI) a été étudié par Favorskaya [5].

Nous nous sommes proposé de préparer des alcools cyclopropaniques, portant sur le noyau, un substituant convenable pour voir (VII) si les agents acides les transformeraient en composés carbonylés (et, dans ce cas, où se placerait la double liaison).

(VIII) $HO\,CO-\triangledown-OC_6H_5 \rightarrow$ ester éthylique $\xrightarrow{RMgX}$ $R_2C(OH)-\triangledown-OC_6H_5$ (IX)

ester éthylique $\xrightarrow{LiAlH_4}$ $HOH_2C-\triangledown-OC_6H_5$ (X)

(VIII) $\downarrow CH_3Li$

(XI) $CH_3-CO-\triangledown-OC_6H_5$ $\xrightarrow{KBH_4}$ $CH_3-CHOH-\triangledown-OC_6H_5$ (XII)

(XI) $\xrightarrow{C_6H_5MgX}$ $CH_3-C(C_6H_5)(OH)-\triangledown-OC_6H_5$ (XIII)

Nous avons choisi comme produit de départ l'acide phénoxy-2 cyclopropane carboxylique (VIII) que nous avions préparé dans un travail antérieur [6].

Par action des réactifs de Grignard sur l'ester éthylique de (VIII) on a obtenu facilement les carbinols (IX) : $R = CH_3$, $C_{12}H_{16}O_2$, Rdt 90 %, $É_{0,8}$ 103°, n_D^{22} 1,5210; $R = C_2H_5$, $C_{14}H_{20}O_2$, Rdt 81 %, $É_{0,07}$ 112°, n_D^{20} 1,5164; $R = C_6H_5$, $C_{22}H_{20}O_2$, Rdt 33 %, F 137° (alcool).

La réduction de l'ester par l'hydrure de lithium-aluminium (LAH) a donné l'alcool primaire (X), Rdt 82 %, $C_{10}H_{12}O_2$, $É_{0,6}$ 117°, n_D^{24} 1,5398.

Par action du méthyl-lithium, l'acide (VIII) a conduit à la phénoxy-2 cyclopropylméthylcétone (XI), Rdt 85 %, $C_{11}H_{12}O_2$, $É_{0,07}$ 82°, n_D^{20} 1,5300 semicarbazone (SC), $C_{12}H_{15}O_2N_3$, F 138-139° (alcool). L'action de la dinitrophénylhydrazine en milieu acide sur cette cétone a donné directement la bis DNP de l'aldéhyde lévulique F 228°.

La réduction de (XI) par l'hydrure de bore-potassium a donné l'alcool secondaire (XII), Rdt 78 %, $C_{11}H_{14}O_2$, $É_{0,2}$ 95°, $n_D^{18,6}$ 1,5283, et la réaction avec le bromure de phénylmagnésium a donné (XIII) Rdt 48 %, $C_{17}H_{18}O_2$, $É_{0,2}$ 151°, n_D^{18} 1,5735.

Nous avons soumis ces divers carbinols à des traitements acides et obtenu, comme nous l'avions espéré, des aldéhydes. Parmi les nombreux agents

essayés, le meilleur jusqu'à présent est l'acide sulfurique dilué (environ N/2) bouillant. Il importe d'entraîner à la vapeur les aldéhydes dès leur formation,

$$RR'C = CH-CH_2-CHO (XIV).$$

Le carbinol (XI) a donné 45 % environ d'un produit aldéhydique distillé (56 % en semicarbazone) peu stable auquel nous attribuons la formule

(XIV, $R = R' = CH_3$) β-éthylénique

pour les raisons suivantes :

L'hydrogénation catalytique a donné le méthyl-4 pentanal (SC F et F mélange 125°). L'oxydation argentique a donné le méthyl-4 pentène-3 oïque (dérivé dibromé F et F mélange 98°). On obtient facilement une SC F 122°, $C_7H_{13}ON_3$ présentant une absorption ultraviolette de dérivé non conjugué, λ_{max} 231 mμ, ε = 13300 ([7]). La DNP doit être préparée avec précaution car le milieu acide la transforme en un dérivé isomère. On le voit particulièrement bien en traitant le carbinol de départ lui-même par le réactif DNP acide : il précipite bientôt un dérivé jaune : F 104°, $C_{12}H_{14}O_4N_4$ et absorption ultraviolette de dérivé non conjugué λ_{max} 360 mμ, ε = 21200. Par long repos dans le milieu acide et plus rapidement par chauffage, il se transforme en un isomère rouge orangé F 175°, λ_{max} 373 mμ, ε = 28500. Ce point de fusion s'accorde avec celui du dérivé de l'isomère α-éthylénique (méthyl-4 pentèn-2 al) décrit par Schinz ([8]). Nous l'avons préparé par une autre méthode à partir de l'isobutylidène-acétate d'éthyle par réduction en carbinol (LAH) et réoxydation au bioxyde de manganèse. Le dérivé obtenu est identique à celui obtenu précédemment. La SC de l'aldéhyde α : F 172°, $C_7H_{13}ON_3$, λ_{max} 263 mμ, ε = 26500.

Des résultats analogues ont été obtenus avec le carbinol (IX, $R = C_2H_5$) : aldéhyde (XIV, $R = R' = C_2H_5$) Rdt 48 %, $É_{19}$ 69°, SC F 133°, $C_9H_{17}ON_3$, λ_{max} 230 mμ, ε = 13 700; DNP, F 90°, $C_{14}H_{18}O_4N_4$, λ_{max} 360 mμ, ε = 21 700; DNP conjuguée F 148°, $C_{14}H_{18}O_4N_4$, λ_{max} 375 mμ, ε = 28 500.

Le carbinol (IX, $R = R' = C_6H_5$) a donné par action du réactif DNP le dérivé de (XIV, $R = R' = C_6H_5$) F 156°, $C_{22}H_{18}O_4N_4$, λ_{max} 360 mμ, ε = 24 000. L'action du mélange acide acétique-acide bromhydrique bouillant a donné (50 %) le phényl-1 naphtalène identifié à un échantillon authentique par les dérivés nitré en 4, F 126° et bromé en 4, F 71-72°.

Le carbinol (XII) a donné (40-50 %) un produit aldéhydique contenant principalement du pentène-2 al, SC, F 171° ([9]), λ_{max} 262 mμ, ε = 19 500. L'action du réactif DNP sur le carbinol donna selon les conditions la DNP du pentène-3 al, F 85°, $C_{11}H_{12}O_4N_4$, λ_{max} 360 mμ, ε = 23 000 ou celle du pentène-2 al, F 158-159°, $C_{11}H_{12}O_4N_4$, λ_{max} 378 mμ, ε = 27 300.

Le carbinol (XIII) a donné (36 %) le phényl-4 pentène-3 al, SC F 145°,

$C_{12}H_{15}ON_3$, λ_{max} 248 mμ, $\varepsilon = 20\,500$. La DNP obtenue est celle de l'isomère conjugué phényl-4 pentène-2 al, F 178°, $C_{17}H_{16}O_4N_4$, λ_{max} 375 μ, $\varepsilon = 30\,000$.

Enfin le carbinol (X) a donné du crotonaldéhyde É 100-110°, SC F et F mélange 195°, DNP F et F mélange 189°.

Ces réactions constituent donc une méthode générale de préparation d'aldéhydes éthyléniques par passage de RMg X à R—C—C—C—CHO. La position de la double liaison dépend de la structure.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) E. R. H. Jones et B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 937.

(2) M. Julia, *Ann. Chim.*, 5, 1950, (12), p. 595.

(3) J. A. Arens, D. A. Van Dorp, G. Van Dijk, B. J. Brandt, P. J. Hubers et H. Pieters, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 67, 1948, p. 973.

(4) S. Winstein, *Experientia Supplementarum* II, p. 137, Birkhäuser, Bâle, 1955.

(5) T. A. Favorskaya et N. V. Shcherbinskaya, *Zhur. Obshchei Khim.*, 23, 1953, p. 1485; *Chem. Abstr.*, 48, 1954, p. 11358.

(6) M. Julia et G. Tchernoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 181.

(7) Les absorptions ultraviolettes ont été mesurées dans l'alcool pour les SC et dans le chloroforme pour les DNP.

(8) H. Schinz et A. Rossi, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1953.

(9) Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, p. 218 indique F 179°.

(*École nationale supérieure de Chimie*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'estérification des acides benzoïques o-o' disubstitués.*

Note (*) de MM. **Marc Cachia** et **Henri Wahl**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une méthode d'estérification des acides caractérisés par un fort encombrement stérique est décrite et appliquée au cas des acides benzoïques *o-o'* disubstitués.

La difficulté ou l'impossibilité d'estérifier les acides benzoïques *o-o'* disubstitués par simple chauffage avec un alcool en présence d'un acide fort, a fait l'objet de nombreux travaux depuis ceux, classiques, de Victor Meyer (1), (2). Ce phénomène est à la base de la notion d'empêchement stérique. Diverses méthodes ont été proposées depuis, pour estérifier néanmoins ces acides, ce qui met en évidence combien l'empêchement stérique dépend du mécanisme réactionnel. M. S. Newmann (3) a montré, par exemple, récemment qu'on pouvait en tirer parti pour estérifier ces mêmes acides en opérant dans l'acide sulfurique concentré.

A l'occasion de recherches très différentes (4), nous avons été amenés à préparer des quantités importantes d'esters méthyliques de divers acides téréphtaliques substitués, et nous avons observé quelques faits intéressants

avec l'acide diméthyl-2.6 téréphtalique. Ce composé (I) présente un carboxyle encombré par deux groupes CH_3, donc présentant l'empêchement stérique, et un autre carboxyle sans substitution voisine, que nous qualifierons de libre dans la suite.

COOH
H_3C CH_3
COOH
(I)
F 301° C.

COOH
H_3C CH_3
$COOCH_3$
(II)
F 191° C.

$COOCH_3$
H_3C CH_3
$COOCH_3$
(III)
F 73° C.

$COOCH_3$
H_3C CH_3
COOH
(IV).
F 154° C.

L'estérification de cet acide dans les conditions habituelles, conduit à un acide-ester (II); c'est-à-dire que seul le carboxyle libre s'estérifie ([5]), ([6]), ([7]) et Feist ([6]), désirant déjà préparer le diester (III), avait été obligé de traiter le sel de sodium anhydre de (II) par le sulfate de méthyle; mais il ne précise pas les conditions opératoires, qui, de toute façon, ne se prêtent guère à une préparation massive.

Or, nous avons eu la surprise de constater qu'il est possible d'obtenir à peu près quantitativement le diester en opérant de la façon suivante :

Le diacide (20 g) est dissous dans le méthanol (150 ml) et l'on ajoute alternativement dans cette solution, de la potasse méthanolique et du sulfate de méthyle, de façon à introduire à peu près 1,5 moles de sulfate de méthyle par mole de diacide. Si le milieu reste alcalin constamment, par dilution dans l'eau et acidification, on précipite le monoester (IV) (18 g) que Feist ([6]) avait préparé par hydrolyse ménagée de (III); mais si en fin d'opération on ajoute une nouvelle quantité de sulfate de méthyle en laissant le milieu devenir acide par décomposition de ce corps, et porte à l'ébullition pendant 1 h, la solution ne renferme plus que du diester (III) qu'on précipite par dilution dans l'eau (19 g).

L'interprétation que nous suggérons de ces résultats est la suivante :

En milieu alcalin, le sulfate de méthyle s'ionise suivant la réaction

(1) $$SO_4(CH_3)_2 \rightarrow SO_4(CH_3)^- + CH_3^+$$

et les ions carboxylates réagissent sur l'ion CH_3^+

(2) $$R—COO^- + CH_3^+ \rightarrow R—COOCH_3.$$

Cette réaction est limitée en milieu alcalin par la réaction d'hydrolyse de l'ester :

(3) $$R—COOCH_3 + KOH \rightarrow R—COOK + CH_3OH.$$

Si les vitesses de formation et d'hydrolyse de l'ester sont du même ordre de grandeur, celui-ci, se détruisant au fur et à mesure de sa formation, ne pourra être préparé par cette méthode; au contraire, si la saponification de l'ester est très lente — par suite d'un phénomène d'encombrement stérique — seule interviendra la réaction de formation de l'ester.

Dans le cas de l'acide diméthyl-2.6 téréphtalique, le carboxyle encombré s'estérifie dans ces conditions parce que l'ester formé se saponifie 100 à 1 000 fois plus lentement que l'ester benzoïque correspondant ([8]), ([9]); au contraire, le carboxyle libre ne s'estérifie pas en milieu alcalin, mais un chauffage ultérieur en milieu acide permet de préparer l'ester correspondant. La grande différence dans les vitesses de saponification des deux groupes esters du diméthyl-2.6 téréphtalate de méthyle est mise en évidence par les faits suivants : la soude alcoolique 0,1 % hydrolyse en quelques minutes le groupe libre, tandis que la saponification du groupe encombré nécessite l'utilisation de soude 40 % et un temps de réaction beaucoup plus considérable.

La méthode proposée permet donc de préparer sélectivement les deux acides esters (II) et (IV) ainsi que le diester (III) : En milieu acide se forme exclusivement (II), en milieu alcalin, on obtient (IV) tandis qu'en conduisant l'opération d'abord en milieu alcalin, puis en milieu acide, on prépare uniquement le diester (III).

Il était intéressant de se rendre compte de la valeur de nos hypothèses, en appliquant cette technique à d'autres acides. C'est ce que nous avons fait avec l'acide diméthyl-2.6 benzoïque et son dérivé bromé en -4, qui ont été estérifiés en milieu aqueux ou alcoolique par l'action de la soude et du sulfate de méthyle avec des rendements de 80 %. L'acide (5 g) est dissous dans la soude aqueuse ou méthanolique (25 ml) et la solution portée vers 50-60° C. De petites quantités de sulfate de méthyle et de soude sont introduites, jusqu'à ce que, par acidification d'une prise d'essai, il ne subsiste aucun louche indiquant la présence d'acide libre. Par dilution l'ester précipite presque quantitativement (4,5 g).

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) V. MEYER, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 27, 1894, p. 510.

(2) V. MEYER et SUDBOROUGH, *Ibid.*, p. 3146.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2431.

(4) M. Cachia et H. Wahl, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 1234 et *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 783.
(5) Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 20, 1898, p. 809.
(6) Feist, *Liebig's Annalen*, 433, 1923, p. 61.
(7) Dvoretzki et Richter, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 615.
(8) A. Lespagnol et D. Bar, *Bull. Soc. Pharm. Lille*, 1, 1948, p. 20.
(9) H. L. Gœring, T. Rubin et M. S. Newmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 787.

(*Laboratoire de Chimie organique industrielle, Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques diaryltriazènes et de leurs dérivés N-acidylés.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

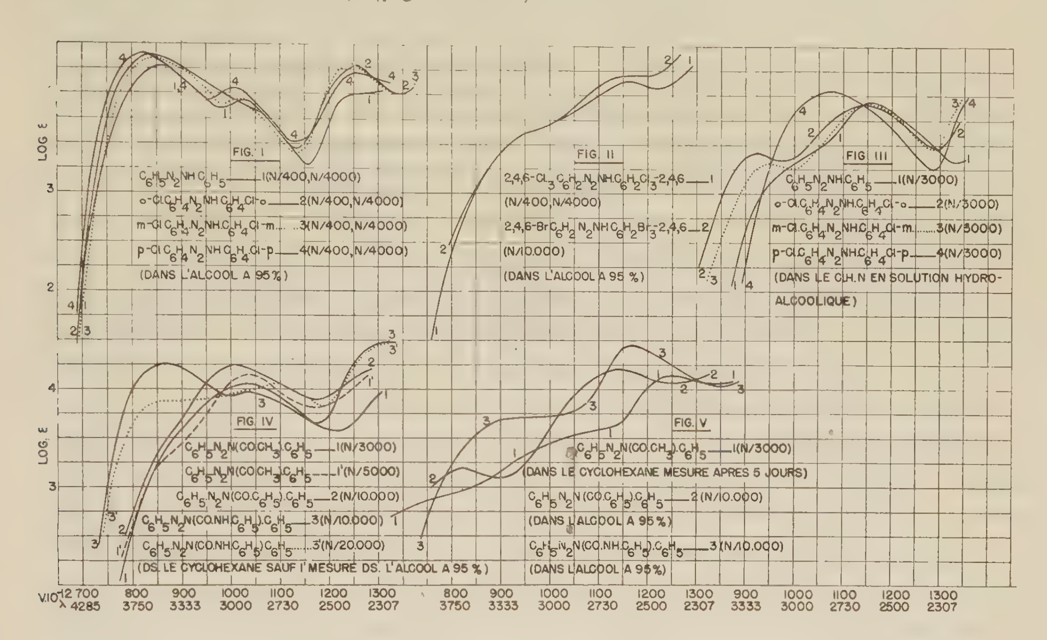
Étude des effets spectraux de la chloruration du diphényltriazène, l'acidification faible des solutions alcooliques du diphényltriazène et de ses dérivés chlorés et de la N-acidylation du diphényltriazène.

Au cours de recherches chimiques et spectrales systématiques sur les diaryltriazènes et leurs dérivés N-substitués, Ar.N : N.NR.Ar′ (où Ar, Ar′ = aryles ou groupements spectralement apparentés; R = alcoyle, aryle, acidyle) (1), j'ai, en particulier, étudié l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des composés suivants : *o.o*′-dichlorodiphényltriazène, *m.m*′-dichlorodiphényltriazène, *p.p*′-dichlorodiphényltriazène, hexachloro-2.4.6.2′.4′.6′ diphényltriazène [F 142° (déc), 160° (2); Aiguilles (3) (alcool + éther)], hexabromo-2.4.6.2′.4′.6′ diphényltriazène [F 168° (déc), 190°. Petits prismes (alcool + éther)], N-acétyl-diphényltriazène (F 138°-140°), N-benzoyl-diphényltriazène (F 131°) et N-phénylcarbamyl-diphényltriazène [F 128° (déc), 167°)].

Avant d'exposer quelques relations entre les comportements spectraux de ces substances, notons que : 1° les diaryltriazènes et leurs dérivés N-substitués ont, presque dans tous les cas étudiés jusqu'ici, des absorptions voisines de celles des arylidène-arylhydrazines et de leurs dérivés N-substitués correspondants et 2° les principales relations spectrales qualitatives entre les diaryltriazènes et leurs dérivés N-substitués sont, dans une certaine mesure, analogues à celles constatées entre les aroylarylamines et leurs dérivés N-substitués correspondants. Les groupements CO, CH : N et N : N paraissent, dans une certaine mesure, être à peu près équivalents dans les composés de forme Ar.X.NR.Ar′ (où X = CO, CH : N, N : N).

Diaryltriazènes en solution neutre. — Tandis que les dichlorodiphényltriazènes ont, en solution alcoolique et cyclohexanique, des absorptions voisines de celle du diphényltriazène, l'hexachloro- et hexabromo-diphényl-

triazène ont, par contre, des courbes d'absorption profondément différentes de celle du diphényltriazène se rapprochant respectivement des courbes de la trichloro-2.4.6- et tribromo-2.4.6-anile du benzaldéhyde (effet spectral ortho anormal) (*fig.* 1 et 2).



Diaryltriazènes en milieu acide. — Les dichlorodiphényltriazènes isomères et le diphényltriazène ont, en solution dans le ClHN alcoolique et dans les conditions étudiées, des spectres profondément différents de ceux en solution neutre (effet hypsochrome très fort) et se rapprochant, dans une certaine mesure, des spectres de l'hexachloro- et hexabromo-diphényltriazène en solution neutre ([4]). L'écart spectral du diphényltriazène et des dichlorodiphényltriazènes est plus grand en solution acide qu'en solution neutre. Les principales relations spectrales qualitatives entre les dichlorodiphényltriazènes isomères sont analogues à celles constatées entre quelques composés benzéniques bisubstitués isomères (acides aminobenzoïques, etc.) (*fig.* 3).

Il est à noter que l'absorption du diphényltriazène en solution dans la NaOH N/50 hydroalcoolique est très voisine de celle en solution alcoolique.

L'étude des phénomènes d'« halochromie » et de « chromoïsomérie » que présentent les diaryltriazènes et d'autres composés azotés aromatiques et aromatoïdes (dérivés fonctionnels azotés des aldéhydes et cétones aromatiques et spectralement apparentés, azobenzène et ses dérivés, etc.) étant réservée pour un Mémoire ultérieur, je me limite à indiquer ici que l'absorption du diphényltriazène en solution alcoolique se déplace vers le visible

par augmentation forte de la concentration du milieu en acides (ClH, SO_2H_4, etc.) et en certaines bases (NaOH, KOH).

N-acidyl-diaryltriazènes. — Les N-acidyl-diphényltriazènes étudiés ont, en solution cyclohexanique mesurée rapidement après sa préparation, des spectres très différents de celui du diphényltriazène (effet hypsochrome de la N-acidylation), le N-phénylcarbamyl-diphényltriazène excepté (*fig.* 4). Le spectre de ce composé est voisin ou différent de celui du diphényltriazène suivant qu'il est déterminé à la concentration N/10 000 ou N/20 000; ceci montre l'instabilité de sa solution cyclohexanique dans les conditions expérimentales utilisées.

Il est à noter que la N-acidyl-diphényltriazènes sont, dans certaines conditions, instables, comme on peut facilement le constater d'après leurs spectres d'absorption. Ainsi, par exemple, ces composés ont, en solution dans l'alcool à 95 % [5] et en solution cyclohexanique mesurée après quatre ou cinq jours, des courbes dont les bandes les plus intenses sont voisines de celles des N-acidyl-anilines correspondantes ($CH_3.CO.NH.C_6H_5$, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$, $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_5$), ce qui indique leur décomposition vérifiée, en plus, par des procédés chimiques (*fig.* 5). L'instabilité des N-acidyl-diphényltriazènes, qui, dans une certaine mesure, se rapproche de celle des N-acidyl-N-benzoyl-anilines correspondantes, augmente avec la nature du groupement acidyle suivant l'ordre : acétyle $<$ benzoyle $\leq$ phénylcarbamyle.

Bref, l'acidification des solutions neutres des diaryltriazènes et la N-acidylation de ces substances produisent, en général, dans les conditions étudiées, un effet hypsochrome, en accord avec ce qu'on observe pour les arylamines et leurs différents dérivés N-substitués [6] (N-acidyl-arylamines, arylhydrazines, arylhydrazones, etc.).

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 129 et 139.

(2) Les nombres après le F indiquent : le premier le F lent et le deuxième, s'il existe, le F instantané pris sur le bloc Maquenne.

(3) Tous les produits étudiés dans cette Note sont *incolores*, sauf les dichlorodiphényltriazènes.

(4) Les spectres d'absorption de l'hexachloro- et hexabromo-diphényltriazène ne sont pas sensiblement modifiés par acidification de leurs solutions alcooliques dans les conditions étudiées.

(5) Les parties les plus intenses de l'absorption du N-acétyl-diphényltriazène en solution alcoolique mesurée rapidement ne sont pas modifiées.

(6) L'interprétation théorique de ces résultats fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

PÉTROGRAPHIE. — *Pétrole et cuivre dans le Sahara central.* Note (¹) de feu **Conrad Kilian**, présentée par M. Charles Jacob.

Au cours de mon expédition de 1927-1928 au Sahara central j'ai fait les découvertes suivantes :

Pétrole. — Dans la corne Nord-Est du Mouydir ou Emmidir, à l'Est du point d'eau de Tiounkenine, en amont et rive droite de l'Oued, les schistes-carbons à Graptolithes passent à des schistes carburés ou bitumineux.

Dans la corne Nord-Ouest de ce même Mouydir, la structure (en dômes allongés) est favorable ainsi que les renseignements indigènes à la présence de pétrole exploitable liée à ces mêmes schistes siluriens à Graptolithes et des indices seraient à rechercher particulièrement dans le Djebel Idjerane et à Djograf-Aine Kahla plus au Sud.

Le 9 novembre dernier, j'ai donné ces indications oralement au Laboratoire de Géologie de la Sorbonne, à M. Lafitte et lui ai montré des échantillons des schistes noirs de Tiounkenine et rue de la Boétie à M. Tenaille devant MM. Colot, Lelubre et un troisième personnage.

J'ai souvent parlé des possibilités en hydrocarbures des schistes siluriens à Graptolithes par endroits au Sahara, antérieurement, depuis 1930 et notamment à MM. Blondel, Daumain, Menchikoff, Lelubre, et encore d'autres.

Cuivre. — J'ai trouvé un gisement de minerais de cuivre dont j'ai rapporté des échantillons mais sur lequel les nécessités de la route ne m'ont pas permis de faire des observations bien poussées, dans le Cristallin de l'anticlinal d'Amguid, côté Ouest de l'anticlinal, dans les pentes du soubassement des grès inférieurs et peu au Nord du passage à travers ces grès, là redressés, qu'emprunte la piste chamelière allant vers Aguelmame Arrène.

Des renseignements divers me permettent d'espérer que l'on trouvera un gisement de cuivre important plus à l'Est dans la région d'In Ebbegui-Iskaouene, plus particulièrement dans le Cristallin du haut de l'Oued Iskaouene.

Je me suis toujours proposé de repasser dans cette région d'Amguid et d'In Ebbegui-Iskaouene pour faire des recherches en développement de ma découverte de 1928; j'ai montré mes échantillons à MM. Blondel et Daumain et parlé de mes espoirs aussi à MM. Menchikoff et Lelubre. J'ai insisté auprès de M. M. Lelubre le 9 novembre dernier sur la solidité de ma croyance quant au filon Iskaouène-In Ebbegui.

. . . .

(¹) Extrait du pli cacheté déposé sous le n° 12.494, le 22 novembre 1948 et ouvert à la demande des héritiers, le 23 avril 1951.

PÉTROGRAPHIE. — *Séparation quantitative directe des minéraux d'un granite par flottation différentielle.* Note (*) de MM. **Marcel Roubault**, **André Bernard** et **Pierre Blazy**, présentée par M. René Perrin.

Nature et composition de la roche étudiée. — La roche étudiée, un granite du Morvan, est une roche leucocrate constituée par les espèces minérales suivantes : quartz, oligoclase, andésine, muscovite, biotite et, comme minéraux accessoires, apatite, sphène et limonite.

Sa composition chimique est : SiO_2, 71,22 % ; Al_2O_3, 16,94 ; Fe_2O_3, 0,47 ; FeO, 0,36 ; MnO, 0,01 ; MgO, 0,08 ; CaO, traces ; Na_2O, 2,04 ; K_2O, 6,40 ; TiO_2, 0,15 ; P_2O_5, 0,16 ; H_2O combinée, 0,47 ; H_2O, 105°, 0,21 ; perte au feu, 0,49.

Le calcul suivant la méthode CIPW-Lacroix donne la composition virtuelle : quartz, 34,74 % et feldspath, 55,10 %.

Parallèlement la détermination du pourcentage des minéraux effectuée par la méthode de S. J. Shand sur trois plaques minces d'orientation quelconque (conditions opératoires courantes) est la suivante : quartz, 21,6 % ; feldspaths, 73,6 % et micas, 5,8 %.

Mode opératoire. — La présente étude a été réalisée à partir d'un lot de 100 kg de granite prélevé indépendamment de toute considération relative à la nature du massif échantillonné.

Le premier stade du concassage a été effectué dans un concasseur à mâchoires, le deuxième stade dans un concasseur à cylindres. Après concassage, le refus du tamis 1 mm a été traité dans un broyeur à disques pour être réduit à une taille inférieure à 1 mm et a été réuni ensuite à l'ensemble du lot concassé. La libération des différents constituants minéralogiques du granite a ainsi été opérée de façon telle que la proportion des grains mixtes restants soit sensiblement inférieure à 5 %, dans la mesure où, bien entendu, l'on ne considère que le quartz, les feldspaths et les micas ([1]).

La séparation proprement dite a d'abord comporté un premier stade au cours duquel les micas, après activation par un sel d'aluminium ont été flottés sélectivement au pH 5 ; les feldspaths ont été ensuite séparés au pH 2, le quartz étant déprimé par l'acide fluorhydrique. Les réactifs et les quantités utilisés sont donnés par le tableau ci-dessous :

	Flottation	
Réactifs.	des micas.	des feldspaths.
Chlorhydrate de stéarylamine	300 g/t	200 g/t
Fuel	1,5 l/t	0,7 l/t
Acide sulfurique	1 l/t	néant
Nitrate d'aluminium	20 g/t	néant
Acide fluorhydrique	néant	2 l/t

Résultats. — Les pourcentages de minéraux obtenus sont les suivants : quartz, 33,80 % ; feldspaths, 53,3 % ; micas, 12,9 %.

Le taux de récupération a été de 99 % pour les micas, 96 % pour les feldspaths et 99,5 % pour le quartz. La pureté des concentrés est également très satisfaisante :

	Concentré		
	micas.	feldspaths.	quartz.
Micas (%)	98,3	0,15	0
Feldspaths (%)	1,7	99,55	3
Quartz (%)	0	0,3	97

Interprétation et conclusions. — Une telle étude incite immédiatement à une comparaison avec les pourcentages obtenus par les méthodes classiques.

	CIPW.	Platine intégratrice.	Flottation.
Quartz (%)	34,74	21,6	33,80
Feldspaths (%)	55,10	72,6	53,3
Micas (%)	–	5,8	12,9

L'écart entre les pourcentages mesurés par flottation et les pourcentages calculés à partir de l'analyse chimique est faible; les teneurs modales de CIPW ne sont par ailleurs qu'une approximation obtenue par un calcul, précieux pour les besoins de la classification correspondante, mais arbitraire puisque les termes minéralogiques obtenus peuvent être virtuels, et ne constituent qu'un regroupement des éléments chimiques en minéraux de roche. La séparation quantitative directe offre un moyen de chiffrer cette approximation et dans le cas étudié ci-dessus, l'approximation pour les quantités de quartz et feldspath est excellente.

Par contre, l'écart entre les pourcentages mesurés par flottation et à l'aide de la platine intégratrice est considérable et ne semble pas devoir être imputé aux conditions opératoires et aux erreurs de mesure; nous pensons qu'il est relatif à la nature même des grandeurs mesurées.

L'analyse par flottation, qui porte sur des minéraux détachés les uns des autres, est indépendante des relations spatiales initiales de ces minéraux et donne effectivement leurs teneurs moyennes dans un volume donné, c'est-à-dire les teneurs envisagées par les auteurs qui font intervenir ces pourcentages dans la classification des roches ou l'étude des phénomènes pétrogénétiques.

Par contre, l'interprétation des résultats obtenus par la platine intégratrice est plus délicate. Dans l'immense majorité des cas, la répartition des minéraux dans une roche n'est pas quelconque; il existe entre eux des corrélations qui sont liées en particulier à la texture et à la structure. Si l'on admet avec L. H. Ahrens [2] que la distribution des minéraux dans une roche généti-

quement homogène est lognormale, il est logique d'admettre que les teneurs en minéraux déterminées à l'aide de cette méthode sont les teneurs les plus fréquentes dans des conditions données et non les teneurs moyennes; et ceci expliquerait l'écart observé entre les valeurs obtenues par les deux méthodes.

Les résultats exposés dans la présente Note montrent l'intérêt qui devra être attaché à de nouvelles recherches dans la même voie; dès maintenant il est permis de se demander si la méthode de la platine intégratrice est bien adaptée aux problèmes qu'on désire élucider à l'aide de son emploi.

(*) Séance du 16 septembre 1957.

(1) Nous n'avons tenu compte dans cette évaluation du degré de libération que de la dimension moyenne des grains.

(2) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **5** et **6**, 1954; **11**, 1957.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Divers types de scléréides et d'éléments à ponctuations aréolées chez le* Trachymene juncea *Bunge* (= Siebera juncea *Benth.*). Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Le xérophytisme intense du *Trachymene juncea* se manifeste surtout par l'abondance des scléréides dans les divers parenchymes. Le bois secondaire se fait remarquer par la coexistence de types très variés d'éléments à ponctuations aréolées.

Le *Trachymene juncea* Bunge, Ombellifère Hydrocotyloïdée classée dans la section *Platymene* DC., est un xérophyte à port aphylle originaire du Sud-Ouest de l'Australie.

Lorsque le diamètre de la tige de cette espèce dépasse 3 mm, le liber et le bois se réunissent en un cercle complet, en même temps qu'un considérable stéréome se différencie dans les divers parenchymes.

La zone corticale renferme : — 1° De nombreuses brachyscléréides de 18 à 50 μ, tantôt isolées, tantôt groupées en amas plus ou moins volumineux. — 2° Des macroscléréides assez courtes, à extrémités tronquées, de 50 à 70 μ sur 15 μ de largeur. — 3° D'autres macroscléréides mesurant jusqu'à 150 μ sur 20 μ, tronquées ou arrondies à chaque bout.

Le péricycle se fait remarquer par la présence de puissants cordons de scléréides de 100 à 250 μ, atteignant même parfois 360 μ sur un diamètre de 15 à 30 μ; leurs extrémités sont tantôt tronquées ou arrondies, tantôt en pointe plus ou moins mousse. Dans l'intervalle de ces cordons de stéréome, on voit aussi de plus courtes scléréides de 40 à 80 μ.

A l'intérieur du liber secondaire, on observe tous les intermédiaires entre les longues macroscléréides tronquées (parfois 180 μ) et les « scléréides en forme de fibres » caractérisées par leurs extrémités effilées.

Dans une tige de 4,5 mm de diamètre, le cylindre ligneux atteint une largeur de 1,4 mm. La moelle persiste entièrement; on y constate, à ce niveau, la présence de files de brachyscléréides de 30 à 55 μ, puis de macroscléréides dont la longueur s'élève jusqu'à 100 μ.

Le bois secondaire constitue un puissant anneau fibreux dans lequel se trouvent plongés des vaisseaux groupés en plages irrégulières. Ce xylème renferme : — 1° De volumineux paquets de fibres libriformes (140 à 400 μ); — 2° Des trachéides à nombreuses ponctuations aréolées elliptiques ou étirées, dont la longueur peut atteindre 250 μ sur 15 à 25 μ; les unes, « trachéides vraies », restent dépourvues de perforations; les autres, « trachéides ouvertes », sont munies de perforations ovoïdes situées, soit près de chaque bout, soit vers le milieu.

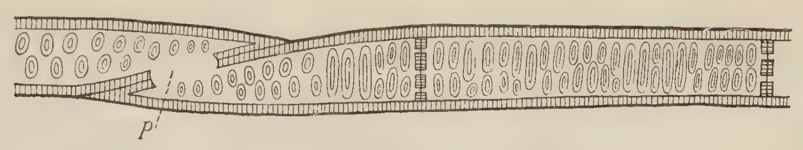


Fig. 1 (schématique). — Portions de « pseudo-trachéides perforées »; *p*, perforation, vue de profil, établissant une communication entre les cavités de deux pseudo-trachéides superposées.

Ce bois contient aussi des files verticales d'éléments de parenchyme sclérifié terminées en pointe à chaque extrémité. Chacune de ces files se compose de 2 à 4 cellules allongées, à ponctuations aréolées étirées. Nous nous trouvons en présence de « pseudo-trachéides » d'une longueur de 140 à 250 μ. Quelques-unes se distinguent par leur paroi percée d'une perforation au voisinage de chaque pointe terminale (*fig.* 1); ces « pseudo-trachéides perforées » coexistent ainsi dans ce xylème avec des « pseudo-trachéides » dépourvues de perforations. Une telle association de ces deux types n'avait pas encore été signalée.

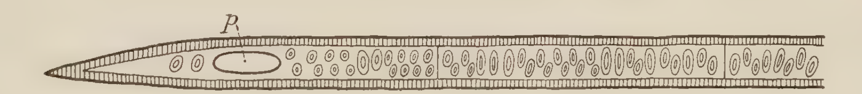


Fig. 2 (schématique). — Portion d'une trachéide ouverte, dont la cavité est divisée en compartiments par de minces septums; *p*, perforation vue de face.

De plus, nous observons quelques fibres de 350 à 400 μ, à nombreuses petites aréoles, et à paroi creusée d'une perforation à proximité de chaque bout. Leur cavité se montre divisée en compartiments par de minces septums de nature pectocellulosique (*fig.* 2). Nous les considérons comme des intermédiaires entre les trachéides et les pseudo-trachéides perforées.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

BLASTOGÉNIE DESCRIPTIVE. — *Sur une interprétation nouvelle de l'embryon des Graminées : La nature axillaire de la gemmule.* Note (*) de M. **Henri Jacques-Félix**, présentée par M. René Souèges.

La morphologie comparée des organes de l'embryon et de la plante adulte, en déduisant les homologies de position des homologies de structure, confirme, pour les Graminées, l'opinion d'une origine axillaire de la gemmule.

Les multiples interprétations dont a été l'objet l'embryon des Graminées depuis Malpighi (1807) indiquent bien qu'aucune n'est satisfaisante. Certaines acquisitions sont, cependant, définitives. C'est ainsi que la piléole (coléoptile) est assimilée sans discussion à un organe foliaire, plus exactement, à la préfeuille. Cette opinion, déjà ancienne, a été fortement confirmée par J. R. Reeder ([1]). On ne peut donc plus considérer la piléole comme une ligule du scutellum ni considérer ces deux organes comme des membres foliaires directement superposés. Cependant, les auteurs ont éludé la difficulté, par exemple en situant, contre toute évidence, l'épiblaste à un niveau d'insertion intermédiaire à ceux du scutellum et de la piléole ([2]).

Un autre problème que pose l'embryon des Graminées est la position latérale de la gemmule lors de sa différenciation sur le proembryon. C. W. Wardlaw ([3]), qui est parmi les plus récents auteurs à avoir traité de cette question, s'attache à réfuter l'impression d'une gemmule latérale.

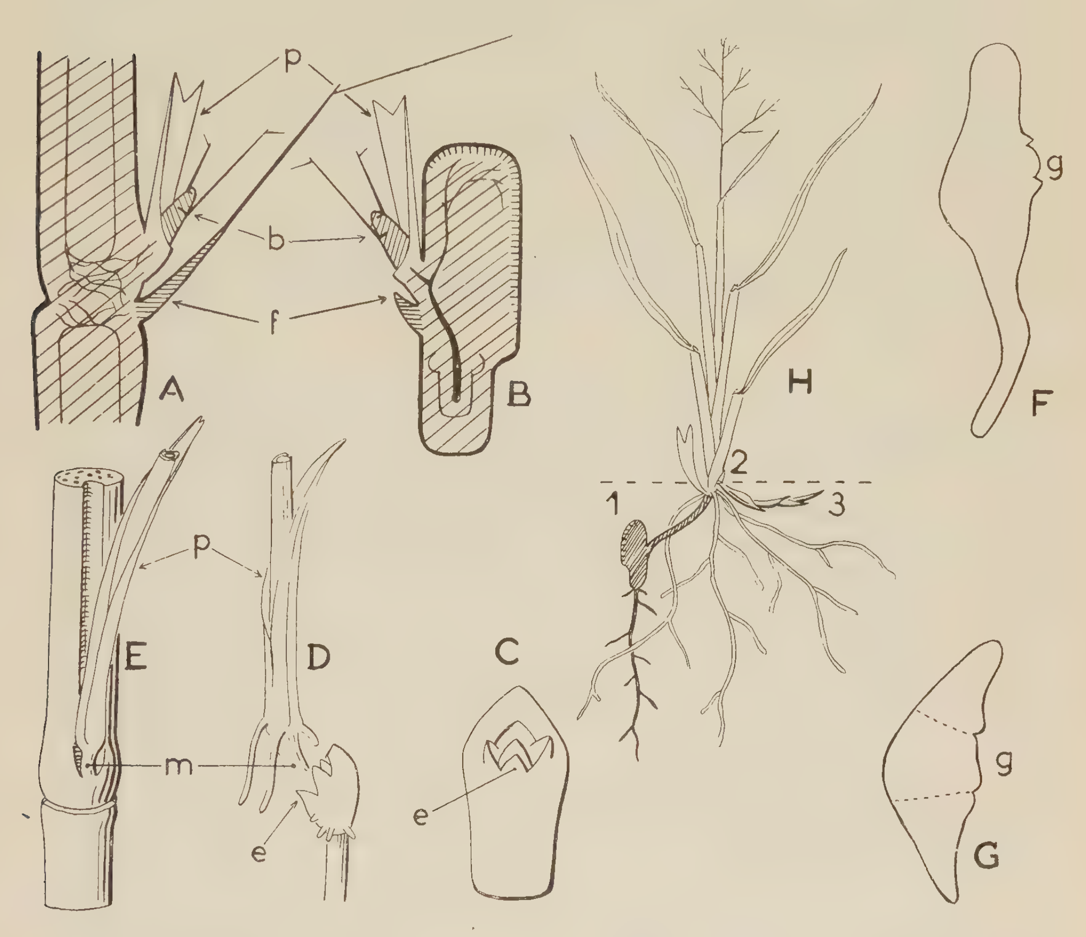
L'étude morphologique d'embryons et de plantules de Graminées appartenant à diverses tribus tropicales : *Bambuseæ*, *Oryzeæ*, *Paniceæ*, *Andropogoneæ*, *Maydeæ*, etc., m'a amené à tirer les conséquences rigoureuses de l'homologie entre la piléole et la préfeuille et à faire une révision critique des travaux antérieurs.

La préfeuille est un organe binervié, bicaréné, sans limbe, porté comme premier membre par le bourgeon, latent ou développé, qui naît à chacun des nœuds de la tige. Sa position est toujours définie : elle fait face à la feuille axillante et elle s'adosse à l'axe dont le bourgeon procède (*fig.* E).

La piléole est exactement identique avec une symétrie plane et dorsiventrale reconnaissable à ses deux nervures et à son ouverture lors de la germination (*fig.* D).

L'homologie de structure avec la préfeuille entraîne l'homologie de position : 1° *Le scutellum sur qui s'adosse la piléole est l'axe de l'embryon*; 2° *L'épiblaste qui lui fait face est le rudiment de la feuille axillante*; 3° *La gemmule, dont la piléole est la préfeuille, est un bourgeon latéral de l'embryon.* Ce mode de développement *est le premier acte de la croissance sympodiale* normale chez les Graminées vivaces.

Cette interprétation, exclusivement déduite de l'observation morphologique et indépendamment même des travaux d'embryologie, s'écarte radicalement de toutes celles qui ont été précédemment émises sur le strict sujet de l'embryon des Graminées. Mais si l'on consulte les recherches sur l'embryogenèse des Monocotylédones, on constate que R. Souèges, dès 1931 [4], tirait de l'étude du *Sagittaria sagittæfolia* cette même constatation et en



A. Schéma d'une tige de Graminée au niveau d'un nœud montrant l'insertion d'un bourgeon (*b*) avec sa préfeuille (*p*) et la feuille axillante (*f*). — B. Schéma d'un embryon de Graminée montrant les analogies entre : la piléole (*p*) et la préfeuille, la « gemmule » (*b*) et le bourgeon, l'épiblaste (*f*) et la feuille axillante, d'où il peut être déduit que le scutellum est l'équivalent d'un axe et la gemmule l'équivalent d'un rameau latéral. — C. Embryon isolé d'*Oryza Stapfii* vu de face montrant l'épiblaste (*e*) et ses deux auricules entourant la gemmule, (× 16). — D. Germination du même *Oryza* montrant l'embryon isolé du grain, le premier entrenœud (*m*), le nœud piléolaire avec ses racines adventives, la piléole (*p*), (× 2,5). — E. Bourgeon axillaire (feuille axillante enlevée) de *Pennisetum violaceum* montrant les analogies entre préfeuille et piléole, entre premier entrenœud et « mésocotyle », (G. N.). — F. Schéma d'un proembryon de *Sorghum* (d'après Artschwager et Mc Guire : *J. Agric. Research*, 1949), montrant le point de différenciation de la gemmule (*g*). — G. Schéma d'un proembryon de *Poa* [d'après R. Souèges [1]] montrant le point de différenciation de la gemmule (*g*). — H. Schéma d'un pied de Graminée montrant comment se fait la substitution, partielle ou complète, des racines séminales par celles du premier nœud et la succession des axes 1, 2, 3.

proposait la généralisation à l'ensemble des Monocotylédones : « Chez les Monocotylédones, le mode de croissance est généralement sympodique et se retrouve dans l'embryon, où l'axe principal avorte en donnant le cotylédon terminal, tandis que latéralement se différencie un nouvel axe de croissance qui se comporte comme le premier ». Plus récemment, ce même auteur a encore confirmé ce point de vue au sujet du *Potamogeton natans* (5).

L'épiblaste généralement considéré comme membre foliaire est confirmé dans cette homologie par la présente conception qui précise, en outre, sa position axillante sur le nœud unique de l'axe embryonnaire. Si l'épiblaste manque dans certains groupes, il se complète, au contraire, chez les *Oryza* (*fig.* C, D), de deux auricules latérales qui ajoutent à son caractère de rudiment foliaire.

La comparaison entre la « gemmule » et un bourgeon de chaume montre que le « mésocotyle » des auteurs est tout simplement le premier entre-nœud (*fig.* D, E) et, comme l'avait déjà proposé Lucy Boyd (6), ce terme doit disparaître.

Les auteurs qui ont étudié l'embryon en cours de développement le décrivent comme ayant, avant la différenciation des organes, une forme turbinée, ou renflée en massue du côté opposé au suspenseur. Selon R. Souèges (7), on distingue, à ce stade, trois étages principaux : le supérieur qui s'allongera pour fournir le scutellum; l'inférieur aux dépens duquel se différenciera la radicule; le médian qui est échancré sur la face opposée à l'albumen là où se développera la gemmule.

Pour nous, c'est ce corps embryonnaire rudimentaire qui constitue l'embryon proprement dit, le « télome » initial dont l'axe est parfaitement bipolaire et la croissance définie. *Il réalise l'étape hétérotrophique du sporophyte* grâce à son cotylédon assimilateur apical, alors que radicule (coléorhize) et feuille (épiblaste) restent peu différenciées et non fonctionnelles. Les étapes ultérieures du développement, préalables à la germination, seront marquées par la naissance de membres latéraux ou de remplacement : la gemmule qui est le bourgeon caulinaire de l'hypocotyle; la (ou les) racine séminale endogène qui se développe à partir de la radicule (coléorhize des auteurs) et se substitue à elle.

Je me réserve de préciser ultérieurement ce dernier point ainsi que les conséquences terminologiques de cette conception et ses répercussions sur l'interprétation habituelle des embryons monocotylés.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 77-80.

(2) Ph. Van Tieghem, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 8e série, 3, 1897, p. 259-309.

(3) *Embryogenesis in Plants*, 1954 : *Gramineæ*, p. 270-278.

(4) *Ann. Sc. nat. Bot.*, 10e série, 13, 1931, p 353-402.

(5) R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 10e série, 15, 1954.

(6) *Trans. Bot. Soc. Edin.*, 30, 1931, p. 286-203.
(7) *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1307.

(*Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, C. T. A. T., Nogent-sur-Marne.*)

ALGOLOGIE. — *La gamétogénèse chez l'*Acetabularia mediterranea *Lamouroux, Dasycladacée.* Note (*) de Mlle **Simone Dao**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez l'*Acetabularia mediterranea* se rencontrent deux modes de reproduction : une multiplication asexuelle par zoospores et une reproduction par gamètes sexués mâles et femelles de tailles différentes.

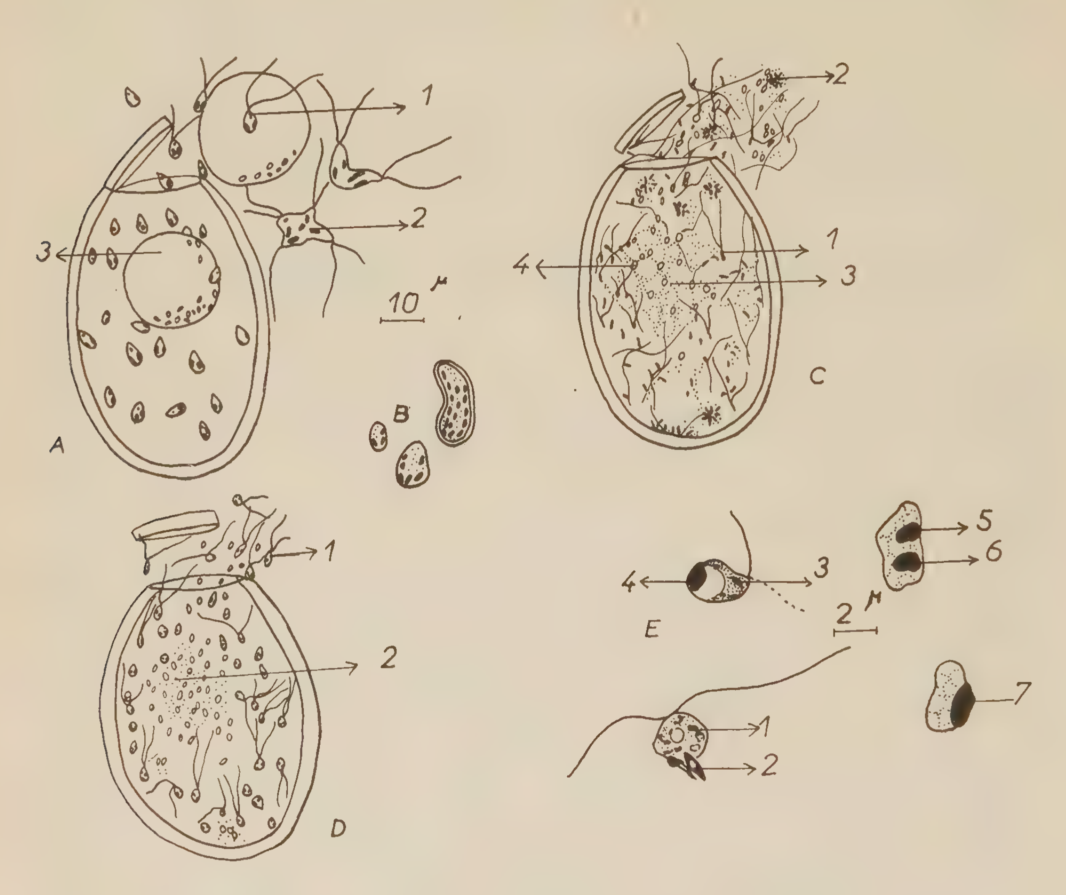
En 1877, A. de Bary et E. Strasburger (1), parlèrent pour la première fois de la reproduction de l'*Acetabularia mediterranea* en interprétant de façon très différente les phénomènes qu'ils avaient observés; depuis, J. Hæmmerling et ses élèves ont conclu à un mode de reproduction sexuel avec isogamie (2).

Dans nos cultures, les plantes se trouvent non dans le milieu riche et complexe : eau de mer-solution de terre (*Erdschreiber*) qu'utilise J. Hæmmerling, mais simplement dans de l'eau de mer ou de l'eau de mer additionnée d'un acide aminé déterminé (3). Dans ces conditions, si le développement végétatif correspond en tous points aux descriptions des chercheurs précités, il n'en est plus de même des phénomènes sexuels.

En effet, l'observation vitale avec un fort objectif permettant l'immersion à l'eau (×50), montre qu'une partie seulement des cystes replacés à la lumière après un séjour à l'obscurité, libèrent les gros éléments reproducteurs (approximativement 5/10 μ) décrits précédemment. Dans ces cystes, le cytoplasme se fragmente rapidement et après quelques jours apparaissent des organismes biflagellés, possédant des plastes identiques en taille à ceux de la plante mère et un stigma rouge dans la portion antérieure. Ils restent parfois accolés par deux, trois ou plus, ce qui donne des images semblables à celles d'une fécondation, mais le plus souvent sont libres. Après une période de nage active, les uns et les autres se fixent; leur germination est directe et immédiate et la croissance des plantules, rapide (*fig.* A et B). Tous ces caractères laissent penser que ce mode de *multiplication* est *asexuel, par zoospores.*

Par contre, pour la plupart des cystes, le développement est plus lent. Au cours d'une période d'une ou plusieurs semaines après le retour à la lumière et suivant l'état de maturité, le contenu se divise, les plastes en particulier. Certains des cystes produisent des éléments biflagellés de grandeur moyenne (2/3-4 μ) qui possèdent deux ou trois chloroplastes

petits; dans d'autres, les individus élaborés sont minuscules (0,5/1-2 μ), biflagellés aussi; leur structure est indiscernable sur le vivant au grossissement utilisé.



Cystes, zoospores et gamètes chez l'*Acetabularia mediterranea*.

A. Cyste à zoospores : 1, une zoospore; 2, groupe de zoospores non séparées; 3, restes vacuolaires.
B. Germinations provenant de zoospores.
C. Cyste à gamètes mâles : 1, gamète mâle; 2, groupe de gamètes non séparés; 3, réseau cytoplasmique; 4, restes de paraplasme.
D. Cyste à gamètes femelles : 1, gamète femelle; 2, restes de paraplasme.
E. Stades de la fécondation (fixation au Carnoy et coloration à l'azocarmin acétique). 1, gamète femelle; 2, gamète mâle; 3, noyau femelle; 4, pronucleus mâle; 5, pronucleus femelle; 6, pronucleus mâle; 7, noyau de fécondation.

Ces gamètes très actifs se fécondent entre eux à une vitesse étonnante qui rend l'observation difficile. Les plus petits, qui ne développent pas toujours leurs flagelles et surtout les perdent très vite, sont souvent assemblés en amas; des restes de cytoplasme étiré et des morceaux de flagelles les emballent et forment un réseau dans lequel viennent se prendre au piège les gamètes plus volumineux que nous interprétons comme femelles, les premiers étant les mâles. La taille de ceux-ci est si exiguë que nous les

avons longtemps considérés comme des bactéries, jusqu'à ce que des émissions spectaculaires nous aient convaincue; la découverte de leurs deux flagelles sur des préparations fixées et colorées, ainsi que celle du processus de fécondation, ne laissent subsister aucun doute. Lorsqu'un gamète femelle entre en contact avec un gamète mâle ou même simplement pénètre dans une zone où des gamètes mâles sont agglomérés, sa nage est souvent immédiatement stoppée. La fusion en un zygote s'accompagne de changements caractéristiques dans la structure nucléaire de l'organisme femelle, changements observables après fixation et coloration. Un pronucleus très chromophile s'élabore, identique à celui qu'apporte l'individu mâle; ces deux éléments nucléaires se rapprochent puis se soudent en donnant le noyau primaire de l'Acétabulaire. Les œufs ainsi formés demeurent plusieurs semaines et même plusieurs mois en état de repos apparent; les premiers indices de vie active se décèlent au niveau des plastes qui grossissent et semblent plus verts. Il y a donc une *reproduction sexuée* par *gamètes anisogames*.

Au total, les cystes de l'*Acetabularia mediterranea* peuvent produire, soit de grosses zoospores biflagellées dont la germination est immédiate et rapide, soit des gamètes mâles et femelles de taille différente qui se fécondent entre eux et dont les zygotes se développent lentement. L'apparition de zoospores ou de gamètes semble conditionnée par le facteur nutritif.

(*) Séance du 30 septembre 1957.
(1) *Bot. Z.*, 35, 1877, p. 713-755.
(2) *Arch. Protistenkde*, 83, 1934, p. 57-77.
(3) S. Dao, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1552.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

PHYTOCHIMIE. — *Examen en électrophorèse sur papier des alcaloïdes totaux de diverses espèces de Pervenches.* Note (*) de M. **René-Raymond Paris** et Mme **Hélène Moyse**, présentée par M. René Souèges.

L'électrophorèse sur papier semble une méthode simple et rapide pour l'étude du contenu alcaloïdique complexe des Pervenches. Neuf espèces ont été examinées, quatre appartenant au genre *Catharanthus* qui apparaît homogène à ce point de vue. En ce qui concerne les *Vinca*, de composition plus diverse, l'électrophorèse est utile pour la séparation d'espèces d'individualité contestée.

La découverte d'alcaloïdes indoliques chez les Pervenches, Apocynacées indigènes ou exotiques, réparties actuellement dans les deux genres voisins *Vinca* L. et *Catharanthus* G. Don (= *Lochnera* Reichb.), a provoqué des travaux récents, aboutissant à l'isolement d'une douzaine de bases

cristallisées. Dans le but d'examiner dans son ensemble le contenu alcaloïdique complexe de ces plantes et de comparer les différentes espèces, a été utilisée la microélectrophorèse sur papier, méthode déjà appliquée avec succès à des drogues à alcaloïdes, en particulier à des Génistées indigènes ([1]) et à divers *Rauwolfia* ([2]).

Les alcaloïdes totaux ont été extraits à partir de 5 à 20 g de drogue séchée et pulvérisée, imbibée d'ammoniaque au demi, mise à macérer pendant 48 h dans 10 parties du mélange éther-chloroforme (3-1, en volume). Les liqueurs sont filtrées, le marc est rincé à deux reprises avec le solvant. La solution organique est épuisée par l'acide acétique à 5 %. Les liqueurs aqueuses, alcalinisées par l'ammoniaque, sont épuisées par le mélange éther-chloroforme. Après dessiccation sur sulfate de sodium anhydre, la liqueur organique est évaporée à l'air libre. Le résidu est séché dans une cloche à vide en présence d'anhydride phosphorique et pesé. Les teneurs en alcaloïdes totaux ont été ainsi déterminées dans dix-huit échantillons appartenant à neuf espèces :

	Alcaloïdes de la drogue sèche (%).
Catharanthus roseus G. Don (= *Vinca rosea* L.)	
racines, Madagascar 1952	0,56
» Indochine 1954	0,63
» Guadeloupe 1956	0,22
» Madagascar 1956 (forme pubescente)	0,52
sommités, Madagascar 1956 (forme pubescente)	0,16
Catharanthus lanceus (Boj. ex A. D. C.) Pichon	
racines, Madagascar 1956	0,63
sommités, » »	0,21
Catharanthus longifolius Pichon	
racines, Madagascar 1957	0,43
feuilles, » »	0,10
Catharanthus trichophyllus (Baker) Pichon	
plante entière, Madagascar 1957	0,70
Vinca minor L.	
1° plante entière, région parisienne 1957	0,53
2° » » » » »	0,34
Vinca major L.	
1° plante entière, région parisienne 1957	0,34
2° » » » » »	0,54
Vinca difformis Pourr. (= *V. media* Hoffmg. et Link.)	
1° plante entière, Var 1955	0,38
2° » » Corse 1957	0,62
Vinca herbacea Waldst. et Kit.	
sommités, Muséum de Paris 1957	0,75
Vinca libanotica Zucc.	
plante entière, Liban 1957	0,92

Notons la teneur relativement élevée rencontrée chez les *Vinca libanotica* et *V. herbacea*. La première espèce n'avait pas encore été étudiée au point de vue chimique à notre connaissance. Chez le *V. herbacea*, les alcaloïdes avaient simplement été détectés par Vintilesco et Joanid, puis par Zolotniskaya.

Les résidus alcaloïdiques en solution à 2 % dans l'alcool éthylique à 95° ont été soumis à la microélectrophorèse sur papier dans l'appareil de Machebœuf et Rebeyrotte, en utilisant le papier d'Arches 301 et un tampon pH 1,5 (acide formique 2 N) (durée 2 h, 10 V/cm; 0,5 mA/cm; température, 20°; prise d'essai, 5 μl). La révélation s'effectue par examen de la fluorescence en lumière ultraviolette.

Pour tous les échantillons d'alcaloïdes totaux de *Catharanthus* les ionogrammes sont très voisins, ce qui dénote une analogie de composition : A ($d = 6,8$ cm de la ligne de départ pour le centre de la tache), petite tache bleu violacé (très peu marquée pour *C. trichophyllus*); B ($d = 5,8$), ocre terne; C, tache principale ($d = 4,5$) bleu-vert pâle, correspondant au groupe ajmalicine-yohimbine (ces deux alcaloïdes employés comme témoins donnent des taches très voisines, celle de l'yohimbine, de teinte plus bleutée migre légèrement plus, $d = 4,8$, que celle de l'ajmalicine, d'un vert plus jaune $d = 4,5$); D, gris vert pâle ($d = 3,3$); E, traînée ocre ($d = 2$); F, bleu violacé faible ($d = 0,8$).

On peut présumer que les *C. longifolius* et *C. trichophyllus* qui ont fait l'objet d'une étude préliminaire de Pernet et collaborateurs [3] renferment de la δ-yohimbine ou ajmalicine comme les *C. roseus* et *C. lanceus* [4], [5].

En ce qui concerne les *Vinca*, les ionogrammes, distincts de ceux des *Catharanthus*, diffèrent également entre eux.

Chez le *V. minor* (ionogrammes analogues pour les deux échantillons examinés) : A, tache jaune-vert brillant ($d = 6,3$); B, tache brun violacé (apparaissant dans le visible après séchage $d = 5,5$); C, jaune ($d = 5$); C, bleu pâle ($d = 4,2$); E, ocre ($d = 3$); F, bleu pâle ($d = 0,8$). Pour le *V. major*, la succession des teintes suivantes a été observée pour les alcaloïdes totaux des deux échantillons étudiés : A, traînée ocre pâle ($d = 7$); B, jaune vert ($d = 6$); C, bleu-vert pâle ($d = 5$); D, gris ($d = 4,2$); E, jaune-vert ($d = 3,5$); F, ocre ($d = 3$); G, bleu pâle ($d = 1$). Chez le *V. difformis*, des différences ont été notées dans les deux échantillons : Lot 1-A, jaune-vert ($d = 6$); B, bleu-vert ($d = 5$); C, gris bleu ($d = 4,5$); D, jaune ($d = 3,7$); E, ocre ($d = 3$); F, bleu pâle ($d = 0,6$). Lot 2-A, ocre ($d = 6,8$); B, jaune vert ($d = 5,6$); C, bleu gris ($d = 4,8$); D, jaune-vert brillant ($d = 3,7$); E, ocre ($d = 2,5$); F, bleu pâle ($d = 1$). Rappelons que si Pichon ne fait de cette espèce qu'une variété du *V. major*, les alcaloïdes qui en ont été isolés jusqu'à présent [6] sont différents de ceux du *V. major*. *V. herbacea* : A, brun ocre ($d = 5,6$); B, gris ($d = 5$); C, bleu-vert intense

($d = 4,4$); D, jaune-vert ($d = 3,6$); E, traînée ocre ($d = 2,5$); F, bleu pâle ($d = 0,6$). *V. libanotica :* bien que cette espèce soit considérée comme une variété de la précédente par Pichon [7], l'ionogramme de ses alcaloïdes est différent : A, brun ($d = 6,8$); B, bleu-vert ($d = 5,2$); C, jaune-vert intense ($d = 4,5$); D, bleu-vert pâle ($d = 4$); E, jaune ($d = 3,4$); F, bleu pâle ($d = 0,6$).

De tels essais devront être repris sur de nombreux échantillons d'une même espèce, sur chaque organe séparé et à différents moments de la végétation. Il semble dès maintenant que cette méthode, rapide et ne nécessitant pas de grandes quantités de matière première, puisse donner des résultats intéressants pour l'étude de la composition alcaloïdique complexe des Pervenches.

Les résultats obtenus jusqu'à présent montrent la parenté des différentes espèces de *Catharanthus* et justifient la séparation de l'ancien genre *Vinca* en *Catharanthus* et *Vinca* (*sensu stricto*). Chez les *Vinca*, l'électrophorèse pourra intervenir utilement, semble-t-il, pour infirmer ou confirmer l'individualité de certaines espèces.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) R. Paris et G. Faugeras, *Ann. pharm. fr.*, 13, 1955, p. 359.

(2) R. Paris et G. Dillemann, *Ann. pharm. fr.*, 14, 1956, p. 505.

(3) R. Pernet, G. Meyer, J. Bosser et G. Ratsiandavana, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1352.

(4) R. Paris et Mme H. Moyse-Mignon, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1993.

(5) M. M. Janot et J. Le Men, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1311 et 243, 1956, p. 1789.

(6) M. M. Janot, J. Le Men et Y. Hammouda, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 85.

(7) M. Pichon, *Bull. Mus. Hist. nat.*, 23, 1951, p. 439.

PHYSIOLOGIE. — *La réaction ovarienne provoquée chez le Serin des Jardins par la gonadotrophine équine est liée à l'état initial de la gonade.* Note de M. **Léon Vaugien**, transmise par M. Léon Binet.

J'ai montré précédemment que l'injection de gonadotrophine équine peut toujours stimuler l'ovaire du Moineau domestique [1] et du Chardonneret [2] et que l'importance de la réaction est en relation avec l'état initial de l'ovaire apprécié par la taille du plus gros follicule : l'intensité de la vitellogénèse et, par suite, la rapidité de la ponte paraissent subordonnées aux conditions intrinsèques régnant aux différentes phases de la croissance ovocytaire.

Je me suis proposé de compléter ces données en administrant la gonadotrophine à des femelles dont l'ovaire se trouvait naturellement ou fut amené artificiellement, soit par illumination, soit par injection d'œstrogène, à divers degrés d'activation.

Les expériences ont été réalisées avec un groupe de jeunes femelles de Cini ou Serin des Jardins — *Serinus hortulanus* (*K*) — capturées en automne. L'appareil génital des femelles témoins demeurées à la lumière naturelle a poursuivi, jusqu'au mois de mai suivant, *une évolution lente mais continue :* le poids moyen de l'ovaire est passé graduellement de 1,8 mg en octobre à 16 mg en mai; pendant la même période, la taille du plus gros ovocyte, déterminée après dilacération de l'ovaire dans le sérum physiologique, progressait de 210 à 860 μ, tandis que la moyenne générale du plus petit ovocyte repéré se haussait de 38,5 à 42 μ [3].

En janvier, des femelles âgées de 6 mois environ et réparties en deux lots, reçurent, tous les 3 jours, une injection intramusculaire de 100 U. I. de gonadotrophine sérique de jument gravide.

— *Le premier lot* soumis aux injections groupait des captives toujours restées à la lumière naturelle. Trois femelles, sacrifiées après 18 jours de traitement, présentaient un ovaire notablement activé (poids moyen, 29 mg; extrêmes, 18-44 mg) bien que la taille ovocytaire maximum ne dépassât pas 1800 μ; une autre, examinée après 27 jours, portait un œuf dans l'oviducte; la dernière pondit au 38e jour.

Pendant cette expérience, les témoins sont demeurés au repos relatif : l'ovaire n'excéda pas 3,5 mg et ne montra aucun ovocyte au-delà de 550 μ.

— *Le deuxième lot* comprenait des femelles qui avaient été exposées 17 h par jour, durant le mois de décembre, à la lumière blanche émise par un tube fluorescent de 16 W. Au début des injections, les femelles manifestaient une activation restreinte mais certaine : poids de l'ovaire, 15 mg (ex : 9-28 mg); taille ovocytaire maximum, 965 μ (ex : 700-1200 μ [4]).

L'apport de gonadotrophine déchaîna une réponse accélérée : deux femelles pondirent entre le 10e et le 22e jour; quatre autres, sacrifiées avant trois semaines, offraient un ovaire volumineux chargé d'ovocytes orangés dont la taille pouvait atteindre 7 mm, l'oviducte de l'une d'elles renfermait un œuf inachevé.

La confrontation des réactions dans les deux lots montre que les femelles dont l'ovaire avait été préalablement stimulé par l'illumination ont réagi plus vigoureusement aux piqûres gonadotropes. Ces faits confirment mes investigations antérieures, sur le Moineau et le Chardonneret, mais ne vérifient pas les expériences de G. M. Riley et E. Witschi d'après lesquelles l'illumination de la femelle du Moineau, durant le repos saisonnier, n'améliore pas l'efficacité des gonadostimulines exogènes [5].

En mai, deux nouveaux lots de Cinis furent astreints aux injections de gonadotrophine équine :

— *Le premier lot*, constitué de femelles en développement printanier, répondit vivement au traitement hormonal. Trois femelles donnèrent un

œuf entre le 9[e] et le 18[e] jour; six autres, autopsiées entre le 8[e] et le 21[e] jour d'expérience, présentaient une intense réaction : l'ovaire, dont le poids moyen atteignait 338 mg, comptait plusieurs gros follicules orangés proches de l'ovulation; l'oviducte, toujours très dilaté (402 mg) décrivait de multiples circonvolutions dans l'abdomen fortement tendu ([6]).

— *Le second lot* comprenait des captives qui, dans la seconde moitié d'avril, reçurent, à une semaine d'intervalle, deux injections intramusculaires de 100 μg de benzoate d'œstradiol.

L'œstrogène provoqua une nette régression ovarienne ([7]) ainsi que le prouvaient les cinq Cinis sacrifiés au début de mai : l'ovaire, allégé à moins de 7 mg, contenait divers follicules dégénérés jaunes et ne montrait plus d'ovocyte supérieur à 500 μ; l'oviducte, par contre, était constamment hypertrophié (poids moyen, 302 mg).

L'administration consécutive de gonadotrophine se révéla encore apte à stimuler l'ovaire : les quatre femelles ouvertes après 16 jours attestaient une réponse modérée par l'augmentation de près de quatre fois du poids de l'ovaire et l'apparition d'ovocytes dont la taille maximum oscillait entre 700 à 1200 μ; deux oiseaux autopsiés au 24[e] et au 31[e] jour du traitement possédaient une volumineuse grappe ovarienne dont, respectivement, le plus gros ovocyte mesurait 3 et 6 mm; une femelle pondit au 42[e] jour.

L'examen comparatif des modifications ovariennes induites par la gonadotrophine étrangère dans les deux lots souligne, de nouveau, que leur intensité est en liaison avec l'état initial de la gonade défini par la plus grande taille des ovocytes avant les injections.

De l'ensemble de mes données il ressort que l'ovaire est toujours sensible à la gonadotrophine équine. Il semble se confirmer que les différences enregistrées dans l'importance de la réponse à un traitement limité soient la conséquence des progrès antérieurement accomplis par la vitellogénèse. Ainsi s'expliquerait rationnellement l'inertie apparente de l'ovaire lorsque la taille ovocytaire maximum est encore réduite, tels les cas des femelles impubères et des femelles en état de régression saisonnière ou expérimentale.

Conclusions. — 1. *Les injections de gonadotrophine équine appliquées en hiver ou au printemps stimulent l'ovaire du Serin des jardins et peuvent déclencher la ponte.*

2. *L'importance de la stimulation est liée à « l'état initial » de l'ovaire qui peut être modifié par l'illumination artificielle des femelles ou l'injection de benzoate d'œstradiol.*

3. *L'intensité de la réponse ovarienne semble tributaire des conditions de réactivité des ovocytes aux diverses étapes de leur croissance : le développement*

de l'ovaire est accéléré lorsque les plus gros ovocytes ont déjà atteint des stades avancés de la vitellogénèse.

(1) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 89, 1955, p. 1-14.
(2) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 444.
(3) La taille de l'ovocyte est évaluée par la moyenne des deux diamètres extrêmes.
(4) La stimulation ovocytaire paraît *générale* car, chez plusieurs femelles illuminées durant 3 mois, la taille ovocytaire minimum avoisinait 49 μ.
(5) *Endocrinology*, 23, 1938, p. 618-624.
(6) La gonadostimuline chorionique d'U. F. E. n'a pas entraîné la croissance ovocytaire.
(7) L'état de l'ovaire était analogue à celui observé chez les femelles adultes chassées, en août, au cours de la régression saisonnière.

HÉMATOLOGIE. — *Trois aspects du fer dans des coupes d'organes examinées au microscope électronique (ferritine et dérivé, dans les cellules intestinales, les érythroblastes et les cellules réticulaires).* Note (*) de M. **Marcel Bessis** et Mme **Janine Breton-Gorius**, transmise par M. Albert Policard.

Des granulations ferrugineuses (50 à 70 Å) sont des molécules de ferritine et se trouvent dans les érythrocytes phagocytés, les cellules réticulaires, les érythroblastes et les cellules intestinales. L'hémosidérine, formée de molécules de ferritine peut, dans la surchage ferrique avoir une disposition cristalline. Dans les mitochondries des érythroblastes la ferritine se désagrège en granules ferrugineux plus fins libérés ensuite dans le cytoplasme.

Dans des travaux antérieurs, nous avons montré qu'on pouvait suivre au microscope électronique le cycle du fer. On voit apparaître des granulations ferrugineuses de 50 à 70 Å de diamètre lors de la phagocytose des globules rouges vieillis. Ces granulations se dispersent dans le cytoplasme des cellules réticulaires qui les ont phagocyté, puis passent dans les jeunes érythroblastes (1), (2), (3), (4). Dans les érythroblastes on rencontre, en outre, des mitochondries plus ou moins remplies de granulations ferrugineuses (5).

L'étude au microscope électronique de haute résolution nous a permis de préciser que, dans ce cycle, le fer se trouve sous trois formes; l'une est la ferritine : en effet, les granules de 50 à 70 Å se montrent formés de quatre petits amas très foncés entourés d'une atmosphère plus claire. Dimensions et structure sont identiques à celles trouvées par J.-L. Farrant (6) pour la ferritine de cheval isolée par voie chimique.

La ferritine dispersée se trouve dans les cellules réticulaires, comme produit de digestion des érythrocytes phagocytés, dans les érythroblastes et les cellules intestinales (duodénum, jéjunum).

La deuxième forme sous laquelle peut apparaître le fer, qui s'apparente étroitement à la ferritine, est l'hémosidérine. Celle-ci s'est montrée consti-

tuée de molécules de ferritine agglomérées. Dans certains cas de surcharge ferrique (hémochromatose secondaire) on observe des aspects cristallins, où les molécules de ferritine sont parfaitement rangées en files régulières. Ces images se voient dans les cellules réticulaires et les cellules hépatiques.

La troisième forme se présente sous l'aspect de très fins granules, groupés en amas, à la limite du pouvoir de résolution de nos microscopes actuels. Elle se rencontre dans les cellules intestinales et dans les érythroblastes.

On peut avancer l'hypothèse que, dans les érythroblastes, ces granules très fins proviennent de la ferritine transformée par les enzymes des mitochondries. En effet, on voit les mitochondries chargées de ces amas se rompent et déverser leur contenu ferrugineux dans le cytoplasme, où il y a tout lieu de penser que ces granules très fins vont s'incorporer aux molécules d'hémoglobine en formation.

La signification des fins granules des cellules intestinales est encore plus hypothétique. On ne peut, à l'heure actuelle, savoir s'il s'agit du précurseur de la ferritine, ou au contraire, comme c'est probablement le cas dans les érythroblastes, d'un de ses produits de dégradation.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

(1) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1356.
(2) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1903.
(3) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Rev. Hémat.*, 12, 1957, p. 43.
(4) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *J. Bioph. and Bioch. Cytology*, 3, 1957, p. 503.
(5) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2845.
(6) J.-L. Farrant, *Bioch. Bioph. Acta*, 13, 1954, p. 569.

(*École Pratique des Hautes Études et Centre National de Transfusion Sanguine, Laboratoire de Cytologie.*)

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Fragment d'érythroblaste montrant le fer sous deux formes. *En haut*, à droite : un amas de molécules de ferritine; *en bas*, à gauche : une mitochondrie contenant des amas de très fins granules.

En cartouche : à un grossissement de 500 000 une molécule de ferritine isolée dans le cytoplasme de cet érythroblaste. Le diamètre de chacun des quatre granules ferrugineux que contient la molécule est de 15 Å environ.

Fig. 2. — Amas d'hémosidérine dans une cellule réticulaire. Les molécules de ferritine (dont on distingue l'ultrastructure) ne présentent pas de position régulière.

Fig. 3. — Amas de ferritine cristallisée dans une cellule hépatique (surcharge ferrique).

a. On distingue l'orientation des molécules de ferritine dans le cristal.

b. Les molécules sont alignées suivant des files parallèles.

Fig. 4. — Granulations ferrugineuses dans une cellule absorbante du duodénum. *En haut*, on note la bordure en brosse de la cellule et, dans le cytoplasme. un amas de molécules de ferritine (en cartouche : grossissement de 95 000 fois); *en bas*, on reconnaît un amas de molécules de ferritine identique à celui trouvé dans les érythroblastes. A côté, une zone allongée grise et homogène supporte le fer sous forme de granules disséminés.



Fig. 1.



Fig. 2.

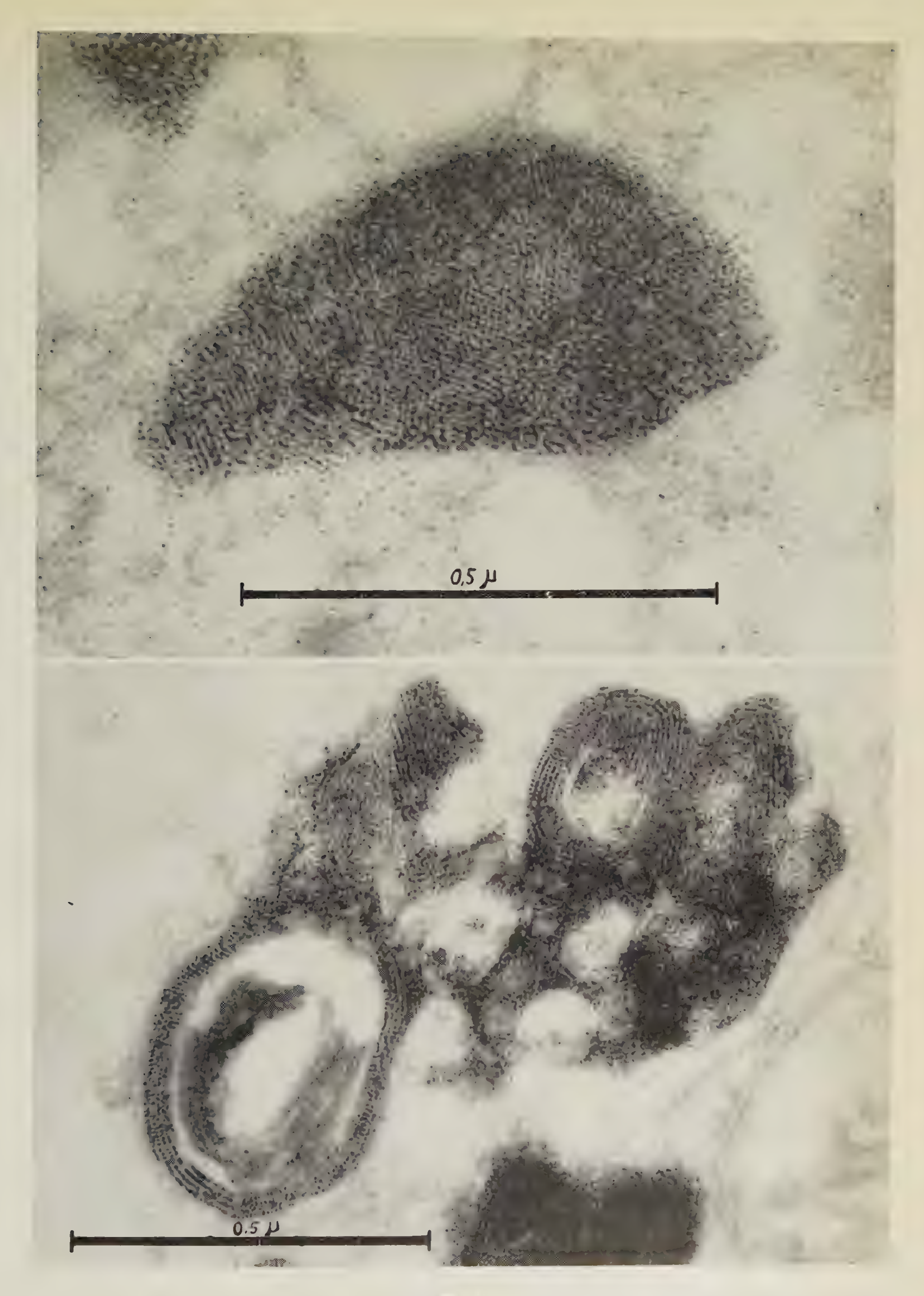


Fig. 1.

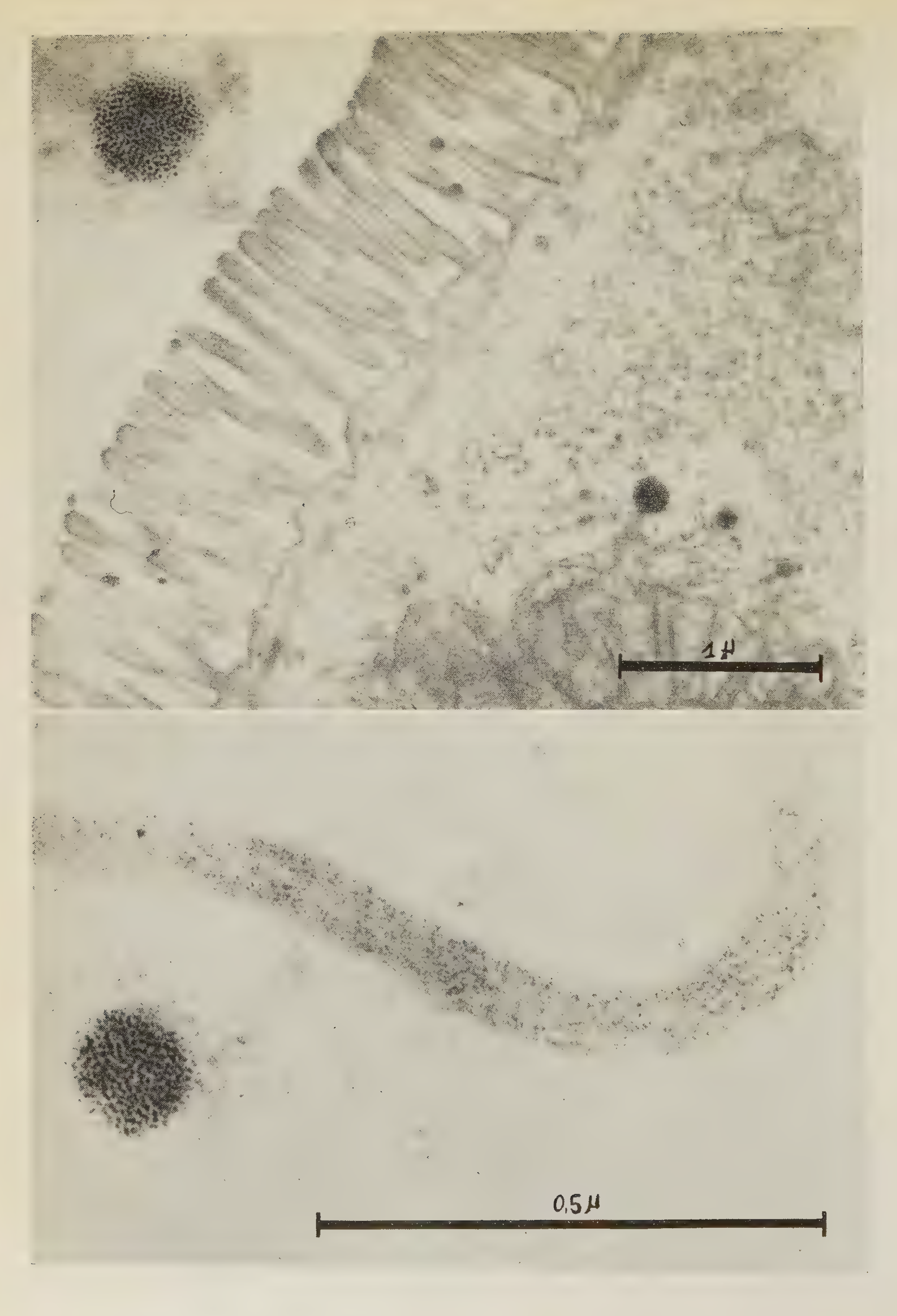


Fig. 4.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de l'oxydation partielle des polyols acycliques par l'acide periodique.* Note (*) de MM. **Jean-Émile Courtois** et **Michel Guernet**, présentée par M. René Fabre.

Dans un stade initial, l'acide periodique rompt de préférence certaines liaisons des polyols acycliques. Cette réaction se complique immédiatement de l'attaque sélective des dérivés aldéhydiques formés; l'acide periodique se comporte ainsi comme s'il complétait l'oxydation de la molécule de polyol dont il a commencé l'attaque.

Nous avons étudié l'oxydation partielle de divers polyols acycliques et de quelques aldohexoses par des doses croissantes d'une solution aqueuse d'acide periodique : entre 5 et 40 % de la quantité réductible en présence d'un excès de cet oxydant.

Les réactions ont été conduites au voisinage de 0°, nous dosons les aldéhydes totaux, le formaldéhyde et l'acide formique prenant naissance au cours de la réaction.

1° Le *glycérol* est oxydé dans une première étape (*a*) en formaldéhyde et aldéhyde glycolique identifié par ses réactions colorées. L'aldéhyde glycolique est ensuite oxydé selon (*b*)

$$(a)\qquad CH_2OH-CHOH-CH_2OH + \frac{1}{2}O_2 = CH_2OH-CHO + HCHO + H_2O,$$

$$(b)\qquad CH_2OH-CHO + \frac{1}{2}O_2 = HCHO + HCO_2H.$$

La réaction (*b*) s'effectue préférentiellement à la réaction (*a*) surtout si l'on tient compte du fait que le glycérol est beaucoup plus abondant que l'aldéhyde glycolique, et que le glycérol est seul présent initialement.

Rapport moléculaire $\frac{\text{acide periodique}}{\text{glycérol}}$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	$\geq$2,0
Pourcentage du glycérol présent attaqué selon (*a*)...........................	9,2	15,6	25,8	35,4	44,0	100,0
Pourcentage de l'aldéhyde glycolique formé selon (*a*) qui est ensuite dégradé selon (*b*).	16,0	31,5	54,0	61,0	78,0	100,0

2° *L'érythritol* se comporte comme s'il était attaqué à l'une de ses extrémités pour former les aldéhydes formique et glycérique; ce dernier étant ensuite attaqué à partir de son extrémité réductrice pour conduire à l'aldéhyde glycolique, qui apparaît en quantités abondantes et a été identifié.

L'aldéhyde glycérique formé est attaqué de préférence à l'érythritol intact présent en proportions plus abondantes; les données analytiques

indiquent que le point d'attaque préférentiel de l'érythritol n'est pas entre les deux fonctions alcool secondaire car il apparaît des quantités élevées de formaldéhyde dès le début de la réaction.

3° L'attaque des *aldohexoses :* glucose, mannose, galactose, est beaucoup plus régulière que celle des polyols correspondants, la rupture en 5-6, génératrice de formaldéhyde est négligeable. Nous avons caractérisé par chromatographie l'arabinose provenant de la rupture en 1-2 du glucose, le mannose a fourni également de l'arabinose et le galactose : du lyxose. L'attaque s'effectue très sélectivement à partir de l'extrémité réductrice.

4° L'attaque des *hexitols* ne s'effectue que pour une très faible part à partir de l'une ou l'autre des extrémités; la rupture entre la fonction alcool primaire et la fonction alcool secondaire voisine donne naissance à un pentose.

Nous avons réussi à séparer par chromatographie et identifier l'arabinose à partir du mannitol (I), l'arabinose et le xylose à partir du sorbitol (II), le lyxose à partir du dulcitol (III).

J. C. P. Schwarz ([1]) opposant l'hexitol au 1/50e de la quantité d'acide periodique qu'il est susceptible de réduire, a séparé par chromatographie les osazones des produits d'oxydation. Les résultats obtenus tendent à indiquer que les premières ruptures s'effectuent de préférence entre les hydroxyles vicinaux en *trans* selon la représentation de Fischer (formes *thréo*); par suite de la répulsion mutuelle des hydroxyles, ces formes sont les plus aptes à se combiner avec l'acide periodique, pour former un cycle à cinq éléments précédant la rupture de la liaison carbone-carbone.

Avec des doses supérieures d'acide periodique et des techniques analytiques différentes nous sommes amenés aux mêmes conclusions que Schwarz. L'attaque débutant selon les pointillés figurant sur les formules

CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
HO—C—H	H—C—OH	H—C—OH
	···········	···········
HO—C—H	HO—C—H	HO—C—H
···········	···········	
H—C—OH	H—C—OH	HO—C—H
		···········
H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
D-mannitol (I).	D-sorbitol (II).	D-dulcitol (III).

C'est ainsi que le dulcitol fournit des quantités notables d'aldéhyde glycolique et que le sorbitol a permis de séparer une petite quantité d'un tétrose.

Toutefois cette première réaction est immédiatement suivie de l'oxydation des composés aldéhydiques formés, en particulier l'aldéhyde glycérique qui paraît être beaucoup plus facilement attaqué que l'aldéhyde glycolique et surtout que l'hexitol intact encore présent dans le milieu.

Tout se passe pratiquement comme si l'acide periodique complétait l'oxydation de la molécule de polyol dont il a commencé l'attaque. L'oxydation des polyols acycliques, en milieu aqueux et à 0°, par de faibles doses d'acide periodique ne permet pas d'obtenir une dégradation partielle susceptible de favoriser la formation d'une quantité prépondérante d'un produit intermédiaire.

(*) Séance du 30 septembre 1957.

([1]) *J. Chem. Soc.*, 46, 1957, p. 276.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 19 août 1957.)

Note transmise le 12 août 1957, de M. *Marius Panet*, Sur l'apparition de régimes anormaux dans certains circuits ferro-résonnants :

Page 835, 12e ligne, *au lieu de* $u = \frac{d(\Delta\varphi)}{dt}$, *lire* $u = \frac{d\varphi}{dt}$.